

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

Хвостова Лада Вячеславовна

**Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в  
системах  $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln = Sm, Gd)**

специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

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

Екатеринбург  
2020

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Обзор литературы.....	8
1.1 Фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	8
1.2. Фазовые равновесия в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ .....	10
1.3 Фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$ .....	15
2 Постановка задачи исследования .....	34
3 Способы и методы теоретических и аналитических исследований.....	35
3.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов .....	35
3.2 Методика рентгеновских исследований .....	36
3.3 Термогравиметрический анализ .....	37
3.4 Метод кулонометрического титрования.....	38
3.5 Методика определения абсолютного значения кислородной нестехиометрии прямым восстановлением образца в потоке водорода .....	40
3.6 Методика йодометрического титрования.....	41
3.7 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения.....	42
3.8 Методика измерения общей электропроводности и термо-ЭДС 4-х электродным методом.....	43
4 Результаты и их обсуждение.....	46
4.1 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	46
4.2 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	59
4.3 Кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Gd},$ $\text{Sm}$ ) на воздухе .....	66
4.4 Кислородная нестехиометрия $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода.....	74
4.5 Физико-химические свойства сложных оксидов .....	79
4.5.1 Термическое расширение сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Gd},$ $\text{Sm}$ ) на воздухе.....	79
4.5.2 Электротранспортные свойства сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) на воздухе .....	84
4.5.3 Химическая реакционная способность твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ по отношению к материалам твердых электролитов.....	89
Заключение .....	91
Список сокращений и условных обозначений .....	93
Список литературы .....	94

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Сложные оксиды со структурами перовскита  $ABO_3$  и его производными, принадлежащими гомологической серии Раддлесдена-Поппера ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ), образующиеся в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$ , вызывают значительный интерес благодаря высоким значениям смешанной кислород-ионной и электронной проводимости, умеренным значениям коэффициента теплового расширения (КТР) и стабильности в восстановительной атмосфере. Такой набор свойств позволяет использовать эти материалы в качестве катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [2 - 13], являющихся одними из наиболее чистых и эффективных стационарных и мобильных энергетических устройств [2] для преобразования в электричество различных видов топлива [6]. Помимо этого, они являются перспективными материалами для использования в качестве кислородопроницаемых мембран [3, 8 - 11], химических сенсоров [8 - 12] и катализаторов [8 - 11, 13].

Перспективы практического использования перовскитоподобных материалов ставят задачи по комплексному изучению условий их получения, областей существования и границ устойчивости, кристаллической структуры и электротранспортных свойств. Многие важнейшие физико-химические свойства оксидов зависят не только от природы и соотношения катионов, образующих данный оксид, но и от содержания кислорода, которое может существенно изменяться при варьировании температуры и давления кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  (Sm, Gd).

### Степень разработанности темы:

К моменту начала выполнения работы в литературе были описаны свойства и способы получения различных сложных оксидов, образующихся в квазибинарных системах  $SrO - Fe_2O_3$ ,  $Ln_2O_3 - Fe_2O_3$  ( $Ln = Sm, Gd$ ), однако, систематического изучения фазовых равновесий в квазитройных системах  $Ln_2O_3-SrO-Fe_2O_3$  (Sm, Gd) не проводилось, сведения о границах областей гомогенности твердых растворов в этих системах, их кислородной нестехиометрии и функциональных свойствах (например, КТР, электропроводность) были разрознены и порою противоречивы.

### Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов,

образующихся в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$ ). Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Определить границы существования твердых растворов в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$ ) и определить их кристаллическую структуру;
2. Определить фазовые равновесия в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$ );
3. Получить зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$ ) в температурном интервале  $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$  на воздухе;
4. Получить зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от давления кислорода, проанализировать дефектную структуру;
5. Определить температурную зависимость общей электропроводности однофазных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$ ) на воздухе;
6. Рассчитать коэффициент термического расширения для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ;
7. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 - 0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ).

#### Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$ ) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе;
2. Получены неописанные ранее сложные оксиды  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ;
3. Впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры;
4. Впервые получена зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода, его дефектная структура проанализирована в рамках известной модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;
5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в широком интервале температур на воздухе;
6. Впервые получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4; 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.8; 0.9$ ),

$\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от температуры;

7. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ ) от температуры на воздухе.

Теоретическая и практическая ценность:

Построенные изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании электродов высокотемпературных топливных элементов, газовых сенсоров, катализаторов дожигания угарного газа для выбора конкретного химического состава сложных оксидов  $(\text{Sr},\text{Ln})_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$  с требуемым набором свойств и оптимальных условий их синтеза и эксплуатации.

Результаты исследования электротранспортных свойств и КТР оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y=0.8$ ), их химической совместимости с электролитами могут быть использованы для оценки возможного применения в электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования:

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Equinox-3000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=10^\circ\text{--}90^\circ$ , шагом  $0.012^\circ$ ), Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=20^\circ\text{--}90^\circ$ , шагом  $0.01^\circ$  и выдержкой в точке 2 секунды) и Дрон-6 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=20^\circ\text{--}120^\circ$ , с шагом  $0.01\text{--}0.04^\circ$ , с выдержкой в точке 10 сек) при  $25^\circ\text{C}$  на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета "Gpeak" (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы "Fullprof 2008". Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. в интервале температур  $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Определение абсолютного значения кислородного дефицита проводили методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Измерения термического расширения керамических образцов проводились на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в интервале температур  $30\text{--}1100^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева и охлаждения  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 800-1100°C на воздухе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Gd) при 1100°C на воздухе;
2. Значения ширины областей гомогенности и структурные параметры твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Ln = Sm, Gd);
3. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;
4. Зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода, анализ дефектной структуры в рамках известной модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;
5. Зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4; 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.8; 0.9$ ),  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от температуры;
6. Значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложных оксидов, образующихся в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Gd) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 23 тезиса Международных и Всероссийских конференций.

Степень достоверности и апробация работы:

Достоверность результатов обеспечена использованием современного точного оборудования, сравнением полученных данных с литературой по данной теме и апробацией результатов в рецензируемых изданиях. Основные результаты, полученные в работе, доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2017-2020; International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT), Novosibirsk, Russia, 2017; Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 2017-2019, Нижний Новгород; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017; 16<sup>th</sup> IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, 2018; Всероссийская конференция с международным участием и 12-ый

Всероссийский симпозиум с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», Санкт Петербург, 2018; VI Международная молодежная научная конференция ФТИ, Екатеринбург, 2019

Структура и объём работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 103 страницах, работа содержит 33 таблиц, 59 рисунков, список литературы 128 наименований.

## 1 Обзор литературы

### 1.1 Фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) известно о существовании двух бинарных соединений:  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  со структурой перовскита и  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  со структурой граната.

Ферриты РЗЭ  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  получены твердофазным синтезом [5, 8, 9], по СВЧ технологии [20], разложением цианидных комплексов [11, 18, 19], соосаждением из расплава солей [22], золь-гель методом [12 – 17, 21, 23].

Однофазные перовскиты  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) описываются в рамках орторомбической ячейки [7 – 17, 20] с пр. гр.  $Pbnm$  [6 – 10, 12, 14, 22, 23] или  $Pnma$  [5, 14]. В таблице 1.1 представлены условия синтеза и параметры элементарной ячейки ферритов  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) по данным разных авторов.

Таблица 1.1 – Условия синтеза и параметры элементарной ячейки ферритов  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ )

Состав	Температура синтеза, °C	Параметры элементарной ячейки			Источник
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	
La	700	5.555	5.565	7.863	[13]
	1000	5.565	7.853	5.554	[14]
	700	7.837	5.548	15	[17]
	800	5.56	5.56	7.85	[20]
	850	5.542	7.853	5.587	[21]
	900	5.568	7.861	5.560	[22]
Pr	1000	5.483	5.578	7.786	[14]
Nd	1200	5.450	5.584	7.602	[12]
	700	7.701	5.412	12	[17]
Sm	700	5.394	5.593	7.712	[13]
	1000	5.398	5.597	7.707	[14]
	900	5.39	5.58	7.71	[15]
	800	5.396	5.595	7.735	[16]
	700	7.643	5.487	10	[17]
	800	5.41	5.59	7.71	[20]
	850	5.388	5.602	7.710	[21]
	1000	5.3985	5.597	7.707	[14]

Продолжение таблицы 1.1					
Gd	900	5.609	7.672	5.352	[21]
		5.35	5.59	7.68	[15]
	-	5.346	5.616	7.668	[7]
	700	5.347	5.615	7.668	[13]
	1000	5.347	5.610	7.666	[14]
	800	5.35	5.60	7.67	[20]
	900	5.610	7.672	5.352	[22]
Ho	1000	5.281	5.591	7.607	[14]

Образование однофазных ферритов  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) с большими ионными радиусами Ln достигается сложнее [10].

Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$ , объем элементарной ячейки плавно уменьшаются от  $\text{LaFeO}_3$  до  $\text{YbFeO}_3$ . Параметр  $b$  изменяется не монотонно. Из-за несоответствия размеров ионов лантаноида и ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  возникают искажения в структуре вещества, поэтому ионы Ln, имеющие меньший радиус, кристаллизуются в рамках пр. гр.  $Pbnm$ , а соединения, имеющие больший редкоземельный ион, кристаллизуются в  $Pnma$  [13, 14].

Масса исследуемых образцов  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) уменьшается при увеличении температуры. Быстрый обмен кислородом начинается при температурах выше  $300^\circ\text{C}$ , кислород начинает активно выходить из кристаллической решетки и в результате образуются кислородные вакансии [14].

Образцы  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  проявляют полупроводниковый тип проводимости [14, 16, 18, 21], носителями заряда являются электронные дырки [16, 21].

Коэффициенты термического расширения на воздухе для  $\text{HoFeO}_3$  и  $\text{SmFeO}_3$  составляют  $11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур от  $420$  до  $1100^\circ\text{C}$  [14]. Авторы предполагают, что природа редкоземельных ионов не влияет на тепловое расширение в  $\text{LnFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ).

Бинарные оксиды со структурой граната  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) могут быть получены по цитратно-нитратной [12, 25], СВЧ [24] технологиям и твердофазному методу синтеза при температурах от  $800^\circ\text{C}$  до  $1480^\circ\text{C}$  [26, 27]. Феррогранаты самария и гадолиния кристаллизуются в кубической ячейке (пр. гр.  $Ia3d$ ) [12]. Параметр элементарной ячейки  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , рассчитанный из рентгеновских данных, составляет  $a = 12.45 \text{ \AA}$  [25].

## 1.2. Фазовые равновесия в системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> описаны следующие бинарные соединения: SrFeO<sub>3-δ</sub>, Sr<sub>2</sub>FeO<sub>4-δ</sub>, Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>, Sr<sub>4</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub>, Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13±δ</sub> и SrFe<sub>12</sub>O<sub>19-δ</sub> [28-59].

Фазовые равновесия в системе и термодинамическая стабильность образующихся соединений исследована в работах [40, 51] методами рентгеновской порошковой дифракции и термическим анализом в интервале температур 600 – 1600°C на воздухе (рисунок 1.1).

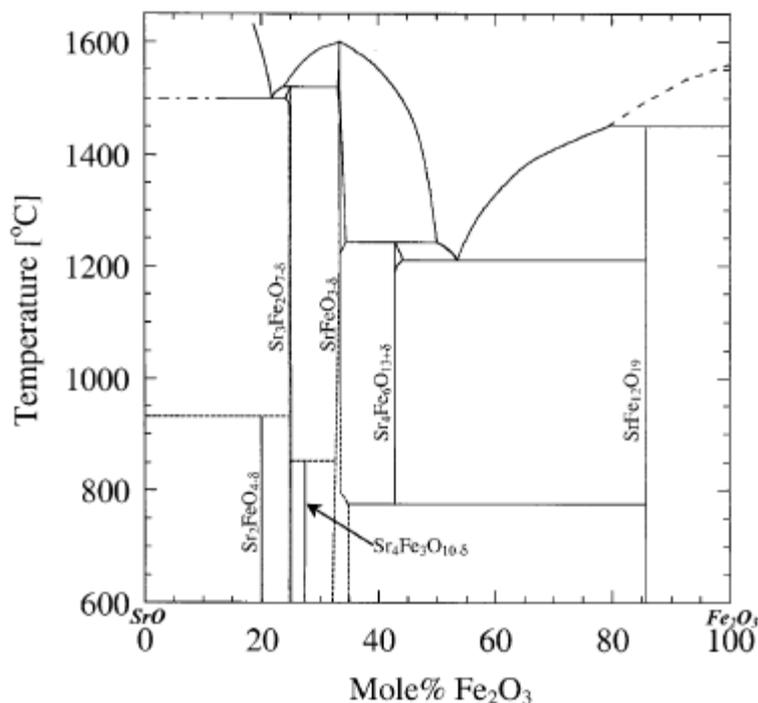


Рисунок 1.1 – Псевдобинарная фазовая диаграмма системы SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на воздухе. Высокотемпературная область (>1000°C) построена в атмосфере O<sub>2</sub> [40]

Содержание кислорода в феррите стронция SrFeO<sub>3-δ</sub> варьируется в широком интервале  $0 \leq \delta \leq 0.5$ , зависит от условий синтеза ( $T$  и  $p_{O_2}$ ) и существенно влияет на кристаллическую структуру. При  $2.88 \leq (3-\delta) \leq 3$  SrFeO<sub>3-δ</sub> имеет идеальную кубическую структуру, при  $2.76 \leq (3-\delta) \leq 2.84$  – тетрагональную, при  $(3-\delta) = 2.75$  – орторомбическую и при  $(3-\delta) = 2.5$  – структуру браунмиллерита [29-45, 37, 50-52].

На рисунке 1.2 демонстрируется рентгенограмма SrFeO<sub>3-δ</sub> с кубической структурой (пр. гр. *Fm3c*), обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда [28].

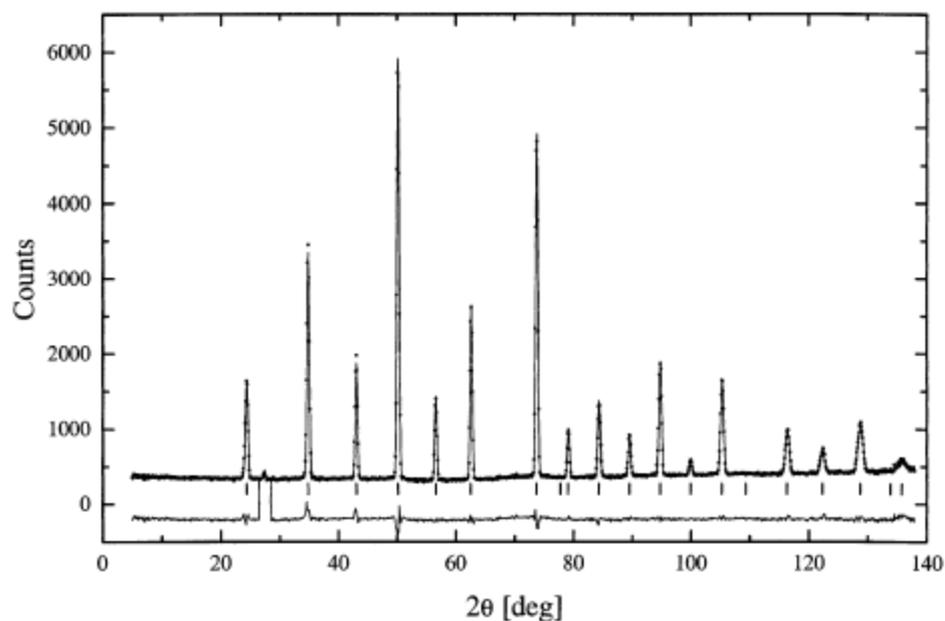


Рисунок 1.2 – Рентгеновские данные для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда [28]

В таблице 1.2 представлены параметры элементарных ячеек  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с различной структурой в зависимости от условий термической обработки.

Таблица 1.2 – Условия синтеза и кристаллическая структура бинарного оксида  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

Методика синтеза	Условия синтеза		(3- $\delta$ )	Кристаллическая структура	Источник
	$T$ синтеза, °C	атмосфера			
Керамическая технология	1300°C	$\text{N}_2$	2.97	Кубическая $a=3.885 \text{ \AA}$	[37]
	1200°C воздух 1000°C $\text{O}_2$		3.00	Кубическая $a=3.852 \text{ \AA}$	[29]
	800°C воздух 1200°C $\text{O}_2$		2.904	Кубическая	[30]
	1150°C	воздух	2.84	Кубическая	[40]
	800°C медл.охл-ие	воздух	2.83	Тетрагональная $a=10.940 \text{ \AA}$ , $c=7.701 \text{ \AA}$	[31]
	1000°C воздух медл.охл-ие с 1400°C		2.86	Тетрагональная $a=10.934 \text{ \AA}$ , $c=7.705 \text{ \AA}$	[32]
	1237°C медл.охл-ие	воздух	2.844	Тетрагональная $a=3.866 \text{ \AA}$ , $c=3.852 \text{ \AA}$	[33]

Продолжение таблицы 1.2					
Керамическая технология	Закалка с 620°C	воздух	2.75	Орторомбическая $a=10.981 \text{ \AA}, b=7.707 \text{ \AA}, c=5.474 \text{ \AA}$	[31]
	1000°C воздух 1300°C N <sub>2</sub> медл. охл-ие с 1400°C		2.73	Орторомбическая $a=10.972 \text{ \AA}, b=7.700 \text{ \AA}, c=5.471 \text{ \AA}$	[32]
	800°C вакуум	воздух	2.50	Браунмиллерит	[31]
	1000°C	Ar	2.5	Браунмиллерит $a=5.530 \text{ \AA}, b=15.540 \text{ \AA}, c=5.666 \text{ \AA}$	[36]
Разложение нитратов	1300°C воздух 1000°C Ar		2.68	Браунмиллерит	[34]
	Закалка с 1000°C	воздух	-	Браунмиллерит $a=5.512 \text{ \AA}, b=15.6 \text{ \AA}, c=5.53 \text{ \AA}$	[50]
	900°C	воздух	2.85	Тетрагональная $a=10.935 \text{ \AA}, c=7.705 \text{ \AA}$	[52]

В работе [37] методами ДТА, ТГА и рентгеновской дифракцией подробно исследованы структурные фазовые переходы в  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  при варьировании содержания кислорода (рисунок 1.3).

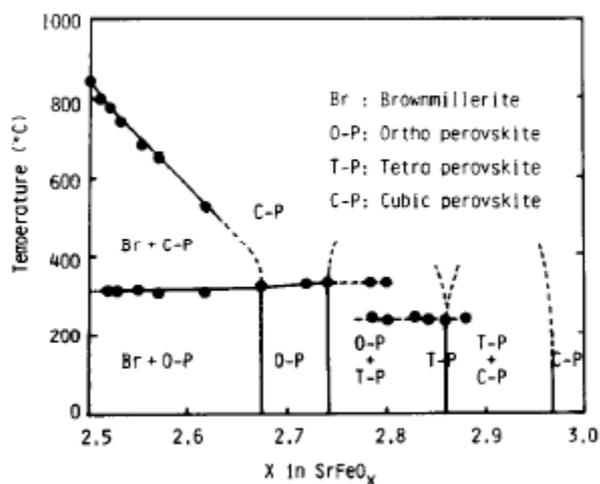


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  для  $0 \leq \delta \leq 0.5$  [37]

На рисунке 1.4 приведены зависимости электропроводности от температуры для керамических образцов феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , спеченных при разных температурах. Рост проводимости с увеличением температуры спекания, по-видимому, связан с увеличением плотности керамики, а зависимость от температуры, соответствует полупроводниковому типу.

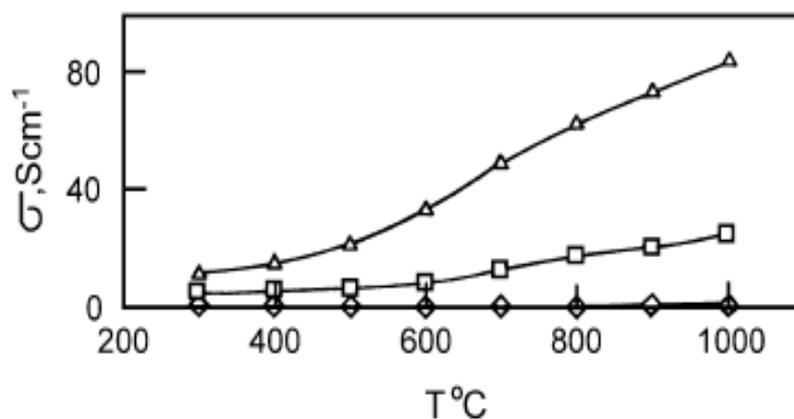


Рисунок 1.4 – Зависимость электропроводности от температуры  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , синтезированного при 600°C (-◇-), 800°C (-□-) и 1000°C (-▲-) [50]

Бинарный оксид  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ , кристаллизующийся в структуре типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 3.864 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.397 \text{ \AA}$  [38, 39], получен при 750°C в атмосфере кислорода.  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  стабилен на воздухе до 930°C, а при дальнейшем увеличении температуры разлагается на  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{SrO}$  [39, 40].

Образование еще одного описанного феррита стронция  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  происходит медленно, при прокаливании смеси простых оксидов выше температуры 775°C через образование двух промежуточных фаз  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  [40].

Оксиды  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  стабильны на воздухе от комнатной температуры вплоть до 800°C; при 900°C происходит их частичное разложение, которое при 1000°C проходит практически до конца [40].

Зависимости параметров элементарных ячеек  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от температуры представлены на рисунке 1.5. Для обоих соединений параметр  $a$  линейно увеличивается с ростом температуры. Нелинейное поведение параметра  $c$  связано с явлением химического расширения, возникающего за счет восстановления четырехвалентного железа до большего по размеру трехвалентного, и сопровождается ростом концентрации вакансий кислорода. Кислородные вакансии формируются в основном в узлах, связывающих октаэдры  $\text{FeO}_6$ , в  $c$ -направлении. Коэффициент термического расширения (КТР) для  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  вдоль  $a$  и  $c$

направлений составил  $13 \times 10^{-6}$  и  $18\text{-}36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а для  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  -  $17 \times 10^{-6}$  и  $13\text{-}36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , соответственно [40].

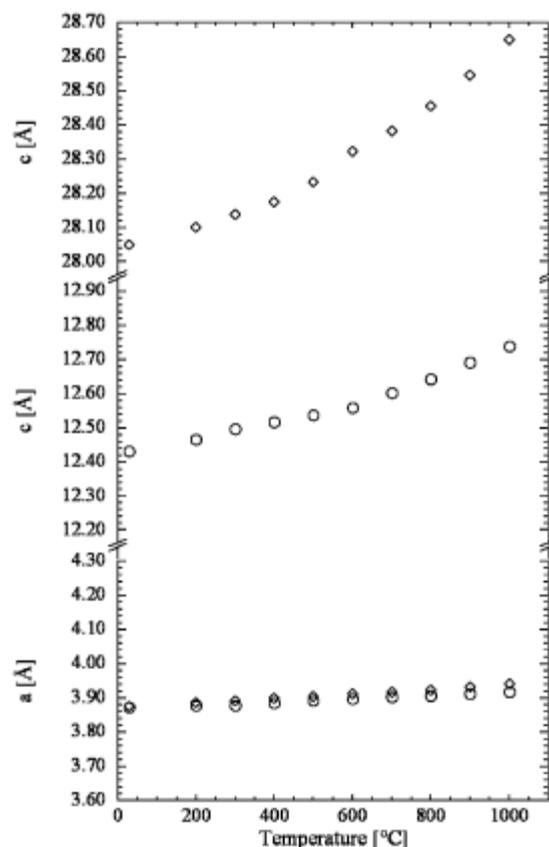


Рисунок 1.5 – Параметры элементарных ячеек  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  (○) и  $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (◇) на воздухе в зависимости от температуры [40]

Соединение  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  термически стабильно на воздухе вплоть до температуры плавления  $\approx 1520^\circ\text{C}$  [40] и имеет тетрагональную ячейку с параметрами:  $a = 3.8704 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.1763 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) [41, 42, 44, 54, 56]. Средняя степень окисления железа при  $1000^\circ\text{C}$  в  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  составляет +3.75, что соответствует содержанию кислорода  $(7-\delta) = 6.75$  [40]. Исследования  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  методами термического анализа (ДТА и ТГ) показали отсутствие каких-либо изменений до  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе.

Сложный оксид  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  был получен по стандартной керамической технологии [45-47], термическим разложением ацетатов [47, 48] или полимерных композиций с ЭДТА [40]. Феррит  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  образуется на воздухе только при температурах выше  $775^\circ\text{C}$  [40], имеет орторомбическую структуру и кристаллизуется в пространственной группе  $Ic2a$  [45] или  $Iba2$  [47], с параметрами ячейки:  $a = 11.103 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.924 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.572 \text{ \AA}$  [45]. Отжиг образцов номинального состава  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  ниже  $775^\circ\text{C}$  на воздухе приводит к образованию смеси двух

фаз:  $\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  [40].  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ , подобно  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , имеет слоистую решетку, состоящую из перовскитных слоев  $(\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_8)^{2-}$  и блоков  $(\text{Fe}_4\text{O}_5)^{2+}$ .

Синтез и кристаллическая структура гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  описаны в работах [49, 51, 53].  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  имеет структуру магнетоплюмбита с параметрами ячейки:  $a = 5.8751 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.0395 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ). На рисунке 1.6 представлена рентгенограмма образца  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда. Методом энергодисперсионной спектроскопии определено мольное соотношение атомов Sr, Fe и O, которое составило 1:11.86:19.11, что практически соответствует номинальному составу оксида [53].

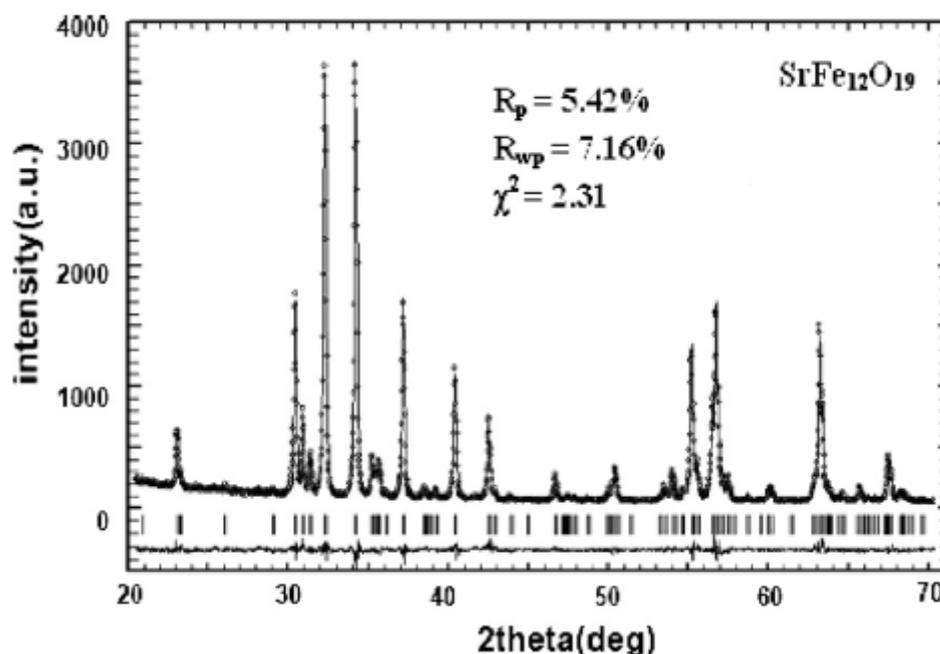


Рисунок 1.6 - Рентгенограмма образца  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19-\delta}$  обработанная методом Ритвелда [53]

### 1.3 Фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$

Согласно литературным данным [60-126] в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  на воздухе известно о существовании четырех типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  со структурой перовскита, и принадлежащих гомологическому ряду структур типа Раддлесдена-Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ :  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $n=1$ ),  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $n=2$ ),  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $n=3$ ). Следует отметить, что и структура перовскита также может быть отнесена к данному ряду, если принять  $n=\infty$ .

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Сложные оксиды  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho}$ ) могут быть получены по цитратно-нитратной [66, 67, 76, 77, 91, 94], глицерин-нитратной [70, 72, 73, 74, 78, 85, 87-89, 92,

96], керамической [60, 61, 63, 65-68, 71, 75, 79, 80, 83, 84, 90, 93] технологиям, методом соосаждения [78, 83] и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [64]. Условия синтеза, кристаллическая структура и параметры элементарной решетки по данным разных авторов представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Условия синтеза, кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки сложных оксидов  $St_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho$ )

Ln	x	Условия синтеза	a, Å	b, Å	c, Å	Источник
<i>орторомбическая структура, пр. гр. Pbnm</i>						
La	0.9	1100°C, воздух	5.535	5.551	7.854	[62]
	0.8		5.513	5.552	7.854	
		850°C, воздух	5.543	5.548	7.839	[94]
Pr	0.9	1200°C, воздух	5.456	5.584	7.817	[86]
	0.8	850°C, воздух	5.499	5.564	7.785	[94]
		1000°C, воздух	5.510	5.682	7.803	[84]
		1200°C, воздух	5.489	5.548	7.780	[86]
	0.7	1200°C, воздух	5.482	5.495	7.763	[85]
			5.494	5.515	7.777	[86]
	0.6		5.485	5.490	7.764	
	0.5	1267°C, воздух	5.468	7.732	5.505	[85]
1200°C, воздух		5.478	5.498	7.755	[86]	
Nd	0.9	1320°C, воздух	5.466	5.568	7.765	[83]
	0.8	1300°C, воздух	5.464	5.562	7.763	[85]
			7.701	7.761	7.760	[84]
	0.7		5.470	5.553	7.778	[83]
	0.6		5.467	5.519	7.766	
0.5		5.463	5.499	7.762		
Sm	0.8	850°C, воздух	5.396	5.562	7.711	[94]
Gd	0.95	1250°C, воздух	5.355	5.599	7.672	[90]
	0.8	1000°C, воздух	5.558	5.403	7.632	[84]
	0.75	1350°C, воздух	5.375	5.569	7.721	[95]
<i>кубическая структура</i>						
La	0.4	1100°C, воздух	3.884			[62]
	0.3		3.877			

Продолжение таблицы 1.3					
La	0.2	1100°C, воздух	3.873	[62]	
Nd	0.7	1000°C, воздух	7.762	[84]	
Gd	1/3	1250°C, воздух	3.865	[90]	
	1/4		3.867		
	1/4	1250°C, воздух/ 450°C, O <sub>2</sub>	3.858		
Gd	1/8	450°C, O <sub>2</sub>	3.853		
	0.25	1350°C, воздух	3.871	[95]	
<i>ромбоэдрическая структура, пр. гр. R3c</i>					
La	1/3	1100°C, воздух	5.48	13.45	[63]
	0.5		5.510	13.416	[61]
			5.515	13.434	[62]
	0.6		5.530	13.426	[67]
	0.6		5.526	13.421	[73]
	0.8	727°C	5.584	13.588	[68]

Параметры и объем элементарной ячейки твердых растворов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) меняется немонотонно с тенденцией к уменьшению [71, 74-76, 80, 83, 86, 87, 90, 94]. Увеличение содержания стронция в образцах приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий и стабилизации кубической структуры.

На рисунке 1.7 приведены рентгенограммы образцов  $Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$  с орторомбической ( $x=0.9$ ) и кубической ( $x=0.3$ ) структурами [62].

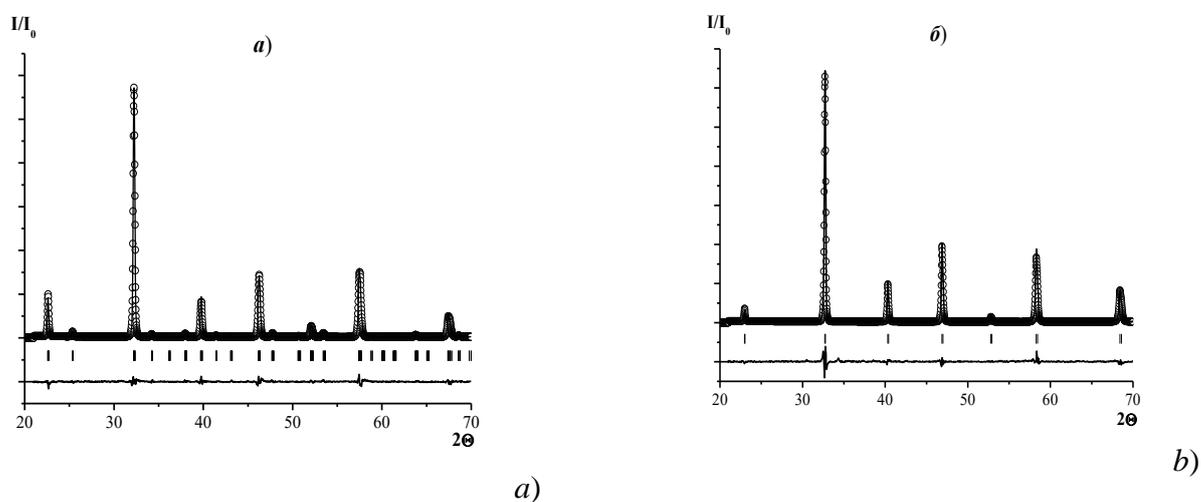


Рисунок 1.7 – Рентгенограммы образцов  $Sr_{0.1}La_{0.9}FeO_{3-\delta}$  (a) и  $Sr_{0.7}La_{0.3}FeO_{3-\delta}$  (b) [62]

Содержание кислорода в  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) [66, 90, 95] зависит от степени допирования стронцием, парциального давления кислорода, температуры отжига и скорости охлаждения (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Содержание кислорода в сложных оксидах состава  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) в зависимости от условий термообработки

Состав	3- $\delta$	Условия дополнительного отжига	Источник	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$	3.00	1300°C воздух	[66]	
	2.95	450°C/0.5 ч. 1% $\text{H}_2$		
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$	2.95	1000°C $\text{O}_2$		
	2.80	500°C/0.5 ч. 1% $\text{H}_2$		
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	2.98	370°C/1 ч. $\text{O}_2$		
	2.96	1230°C/48 ч.		
	2.76	700°C. Ar		
	2.60	500°C/1 ч. 1% $\text{H}_2$		
$\text{Gd}_{1/8}\text{Sr}_{7/8}\text{FeO}_{3-\delta}$	2.95	450°C $\text{O}_2$		[90]
$\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$	2.73	1350°C воздух		[95]
	2.87	450°C воздух	[90]	
	2.94	450°C $\text{O}_2$		
$\text{Gd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$	2.90	450°C воздух	[90]	
	2.96	450°C $\text{O}_2$		
$\text{Gd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_{3-\delta}$	2.97	1350°C воздух	[95]	
$\text{Gd}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$	3.00	450°C воздух	[90]	

Так как кристаллическая структура и основные функциональные свойства в ферритах РЗЭ определяются содержанием кислорода, важную роль приобретает описание дефектной структуры. Анализ дефектной структуры  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$   $0.4 \leq x \leq 1$ ) был проведен в работах [60, 61, 67, 69, 73, 81, 87, 94]. В качестве «идеального» кристалла этими авторами был выбран  $\text{LnFeO}_3$ .

Возможные квазихимические реакции образования точечных дефектов:

1. Диспропорционирование ионов железа:



где  $Fe_{Fe}^{\bullet}$ ,  $Fe_{Fe}^{\times}$ ,  $Fe_{Fe}^{\mid}$  – атомы железа в степенях окисления +4, +3, +2 соответственно, записанные по номенклатуре Крегера-Винка.

2. Обмен кислородом с газовой фазой:



где  $O_O^{\times}$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $V_O^{\bullet\bullet}$  – двукратно ионизированная вакансия кислорода.

3. Условия электронейтральности и постоянства количества узлов:

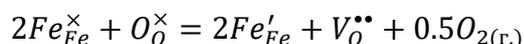
$$[Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Sr_{Ln}^{\bullet}] = [Fe_{Fe}^{\times}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

$$[Sr_{Ln}^{\bullet}] = x$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$$

В работе [78] для описания дефектной структуры, обогащенного стронцием  $Sr_{0.6}La_{0.4}FeO_{3-\delta}$  кристаллом сравнения выбран  $SrFeO_3$ . В этом случае возможные квазихимические реакции образования точечных дефектов записаны следующим образом [78]:

1. Обмен кислородом с газовой фазой:



2. Диспропорционирование ионов железа:



где  $Fe_{Fe}^{\times}$ ,  $Fe_{Fe}^{\prime}$ ,  $Fe_{Fe}^{\prime\prime}$  – атомы железа в степенях окисления +4, +3, +2 соответственно, записанные по номенклатуре Крегера-Винка.

3. Условия электронейтральности и постоянства количества узлов:

$$[Fe_{Fe}^{\prime}] + 2[Fe_{Fe}^{\prime\prime}] = [Ln_{Sr}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}]$$

$$[Ln_{Sr}^{\bullet}] = 1 - x$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$$

$$[Fe_{Fe}^{\times}] + [Fe_{Fe}^{\prime}] + [Fe_{Fe}^{\prime\prime}] = 1$$

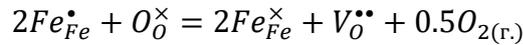
Применение данной модели дефектной структуры для других замещенных ферритов стронция  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  при  $x \leq 0.4$  в литературе не найдено.

Электропроводность сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) определяется дефектной структурой и зависит от давления кислорода  $p_{O_2}$ , температуры, степени допирования и природы катионов в А-позиции [64-67, 69, 71, 79, 81, 82, 84-87, 93].

Образцы  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) имеют электронно-дырочный тип проводимости. При пониженных значениях  $p_{O_2}$  носителями заряда являются электроны, при повышенных значениях – электронные дырки [60, 61, 66, 81].

При комнатной температуре ферриты РЗЭ и стронция проявляют  $p$ -тип проводимости. При повышении температуры электропроводность образцов сначала увеличивается, достигает максимума и затем начинает уменьшаться. Рост проводимости на начальном температурном участке обусловлен увеличением подвижности электронных дырок, локализованных на атомах

железа ( $Fe_{Fe}^{\bullet}$ ). При температуре выше  $500^{\circ}\text{C}$  начинается выход кислорода из решетки в газовую фазу с образованием кислородных вакансий и уменьшением концентрации носителей заряда в соответствии с квазихимической реакцией:



вследствие чего проводимость падает [85, 86, 94].

При увеличении ионного радиуса лантаноида в ферритах  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  общая электропроводность возрастает за счет уменьшения структурной асимметрии [84, 94] (рисунок 1.8).

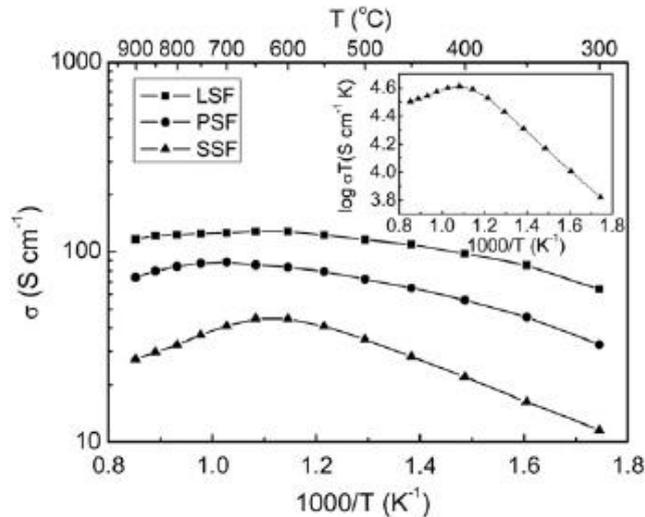


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости электропроводности  $Sr_{0.8}Ln_{0.2}FeO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Sm$ ), на врезке зависимость  $\log(\sigma T) - 1000/T$  для  $Sr_{0.8}Sm_{0.2}FeO_{3-\delta}$  [94]

Проводимость сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  увеличивается с увеличением концентрации стронция на начальных стадиях допирования, поскольку происходит формирование дефектов  $Fe^{4+}$ . При дальнейшем увеличении содержания стронция эта зависимость нарушается, так как компенсация заряда в большей мере начинает происходить за счет процесса образования кислородных вакансий [60, 61, 65, 66, 67, 69, 79, 84, 86, 87] (рисунок 1.9).

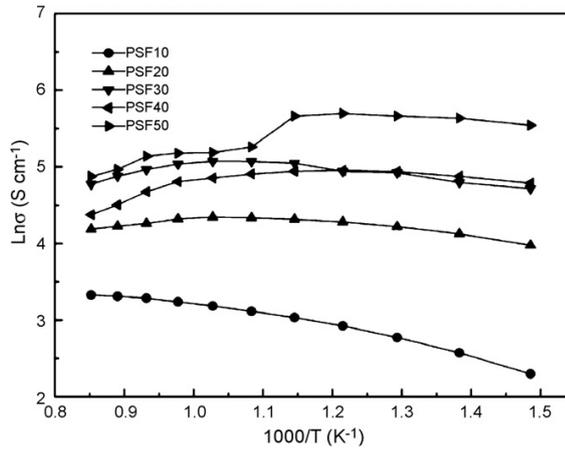


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость электропроводности образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.5 - 1$ ) [86]

Коэффициенты термического расширения образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $p_{\text{O}_2} = 0.21$  атм, вычисленные в широких температурных интервалах или при фиксированных температурах, приведены в таблице 1.5 [62, 67, 73, 78, 85, 91].

Таблица 1.5 – Коэффициенты термического расширения для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )

$\text{Ln}$	$x$	Температурный интервал, °C	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$	Источник
La	0.6	100	11.2	[67]
		600	14.0	
		600-1000	14 - 23.8	
	0.6	25-900	11.052	[73]
		600-900	19.29	[78]
Pr	0.8	25-1000	12.1	[91]
Nd	1	300	10.09	[62]
		500	10.35	
	0.9	300	10.34	
		500	10.56	
	0.8	300	10.80	
		500	11.09	
	0.7	300	12.02	
		500	11.52	
	0.6	300	10.83	

Продолжение таблицы 1.5				
Nd	0.6	500	11.73	[62]
Sm	0.5	400	12.3	[85]
		600	16.0	
		800	18.3	

На рисунке 1.10 приведены температурные зависимости относительного линейного расширения образцов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 - 0.5$ ) на воздухе.

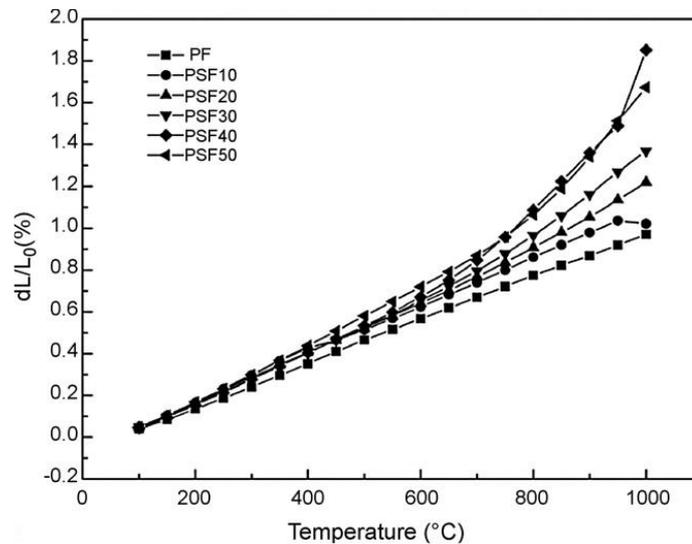


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости относительного линейного расширения образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.5 - 1$ ) на воздухе [86]

Резкое увеличение наклона дилатометрических зависимостей твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (Pr, Nd) для образцов с высокой концентрацией стронция ( $x \leq 0.2$ ) при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$ , соответственно, авторы [86, 87] связывают с формированием кислородных вакансий и, как следствие, уменьшением концентрации ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , приводящее к дополнительному расширению кристаллической решетки, т.е. с вкладом доли химического расширения в общую величину КТР.

Химическая совместимость соединений  $\text{Sr}_{0.2}\text{Ln}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  (Ln=La, Pr, Sm) с YSZ была изучена в работах [86, 94]. Сложный оксид  $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  вплоть до  $1400^\circ\text{C}$  не взаимодействует с материалом твердого электролита. Оксид  $\text{Sr}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  взаимодействует со стабилизированным диоксидом циркония при  $950^\circ\text{C}$ , а  $\text{Sr}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  – при  $900^\circ\text{C}$ ; основной образующейся фазой является цирконат стронция  $\text{SrZrO}_3$  [94]. Напротив, согласно [86], образец состава  $\text{Sr}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$  не взаимодействует с YSZ до  $1200^\circ\text{C}$ . На рисунке 1.11 приведена

рентгенограмма смеси  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  – YSZ, отожженной при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 6 часов, а затем при  $800^\circ\text{C}$  – 100 часов.

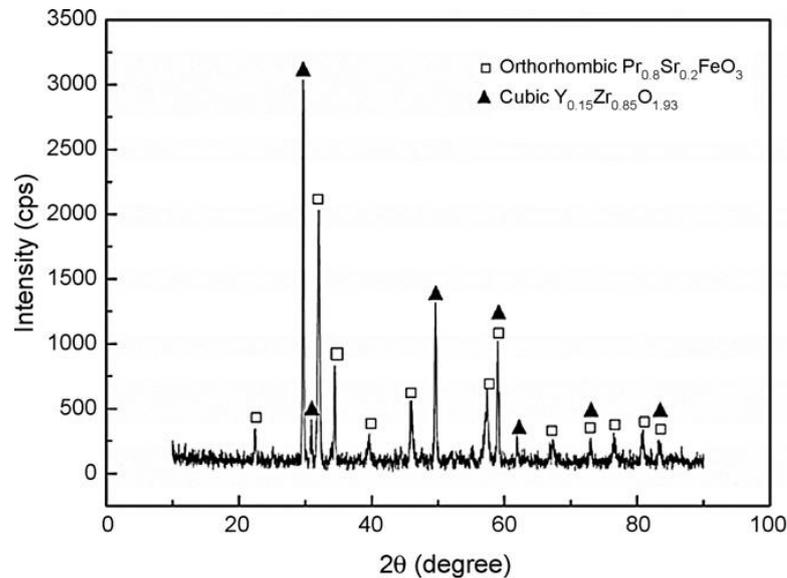


Рисунок 1.11 – Рентгенограмма смеси  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  – YSZ, отожженной при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 6 часов, а затем при  $800^\circ\text{C}$  – 100 часов [86]

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$

Сложные оксиды, принадлежащие к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера с  $n=1$   $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ), были получены по стандартной керамической [98, 99, 101, 103, 105] и цитратно-нитратной [102, 106, 109, 110], глицерин-нитратной [104] технологиям, методом зонной плавки [100].

Твердые растворы  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  имеют тетрагональную структуру, пр. гр.  $I4/mmm$  [98 - 109]. На рисунке 1.12 представлена рентгенограмма  $\text{LaSrFeO}_4$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда и структурная модель элементарной ячейки [109].

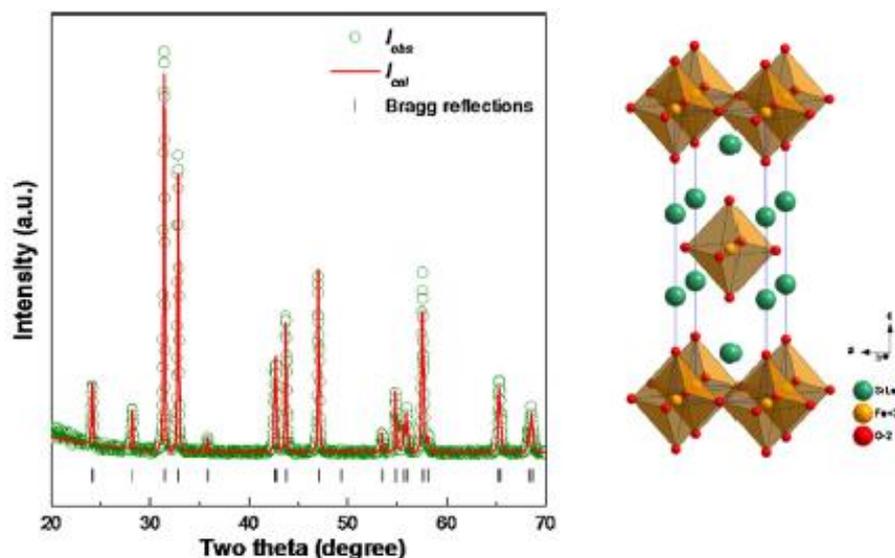


Рисунок 1.12 – Рентгенограмма  $\text{LaSrFeO}_4$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда и структурная модель элементарной ячейки [109]

В таблице 1.6 приведены параметры элементарной ячейки и условия синтеза сложных оксидов  $\text{SrLnFeO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) согласно полученным данным разных авторов.

Таблица 1.6 – Условия синтеза и параметры элементарной ячейки сложных оксидов  $\text{SrLnFeO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )

$\text{Ln}$	Условия синтеза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Источник	
La	1300°C	3.880	12.687	[98]	
		3.854	12.667	[99]	
	1350°C	3.880	12.76	[101]	
	1000°C	3.876	12.713	[103]	
		3.873	12.714	[102]	
		3.871	12.722	[104]	
	1200°C	3.876	12.731	[109]	
1000°C	3.869	12.722	[110]		
Pr	1300°C	3.861	12.554	[98]	
		3.840	12.588	[99]	
Nd		3.855	12.535	[98]	
		3.832	12.503	[99]	
Sm	-	3.84	12.60	[108]	
		1300°C	3.851	12.458	[98]
			3.825	12.487	[99]

Продолжение таблицы 1.6				
Gd	1300°C	3.848	12.438	[98]
		3.821	12.434	[99]

Элементарная ячейка  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  уменьшается от La к Gd, что указывает на лантаноидное сжатие в ряду [99]. Параметр элементарной ячейки  $a$  в ряду  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.5 \leq y \leq 1.0$ ) увеличивается при увеличении  $y$  и уменьшении содержания  $\text{Fe}^{4+}$ , в то время как параметр  $c$  увеличивается до максимума при значении  $y = 0.8$  с последующим уменьшением [106].

Состав образца  $\text{SrLaFeO}_4$  был проверен с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа. Химический состав соединений близок к номинальному:  $\text{Sr}_{0.98}\text{La}_{1.05}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_4$  [102],  $\text{SrLa}_{1.02}\text{Fe}_{1.03}\text{O}_4$  [104] (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа

Элемент	Экспериментальный массовый процент, %	
La	40.58	39.73
Sr	23.96	24.63
Fe	15.36	16.15
Источник	[102]	[104]

Содержание кислорода ( $4 \pm \delta$ ) и концентрация ионов железа в разных степенях окисления в  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeO}_{4 \pm \delta}$  ( $y = 0.6-0.9$ ), определенные методами йодометрического титрования и термогравиметрического анализа (ТГА) при 25°C, представлены в таблице 1.8 [107].

Таблица 1.8 – Результаты йодометрического анализа и ТГА для  $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{FeO}_{4 \pm \delta}$  ( $y=0.6-1.0$ ) [107]

y	йодометрическое титрование			ТГА		
	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{4+}$	$4 \pm \delta$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{4+}$	$4 \pm \delta$
1.0	0.89	0.11	4.05	0.92	0.08	4.04
0.9	0.86	0.14	3.97	0.86	0.14	3.96
0.8	0.78	0.22	4.01	0.80	0.20	3.99
0.7	0.71	0.29	3.99	0.69	0.31	4.01
0.6	0.56	0.44	4.02	0.54	0.46	4.03

Видно, что средняя степень окисления железа увеличивается при увеличении концентрации стронция в образцах.

Зависимости общей электропроводности образцов  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  имеют характер, аналогичный таковым для образцов ряда  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [99, 103, 105, 106] (рисунок 1.13). Электропроводность при увеличении температуры увеличивается, достигая максимума, а затем уменьшается. При увеличении содержания стронция электропроводность образцов растет из-за увеличения количества носителей заряда ( $Fe_{Fe}^\bullet$ ) [103].

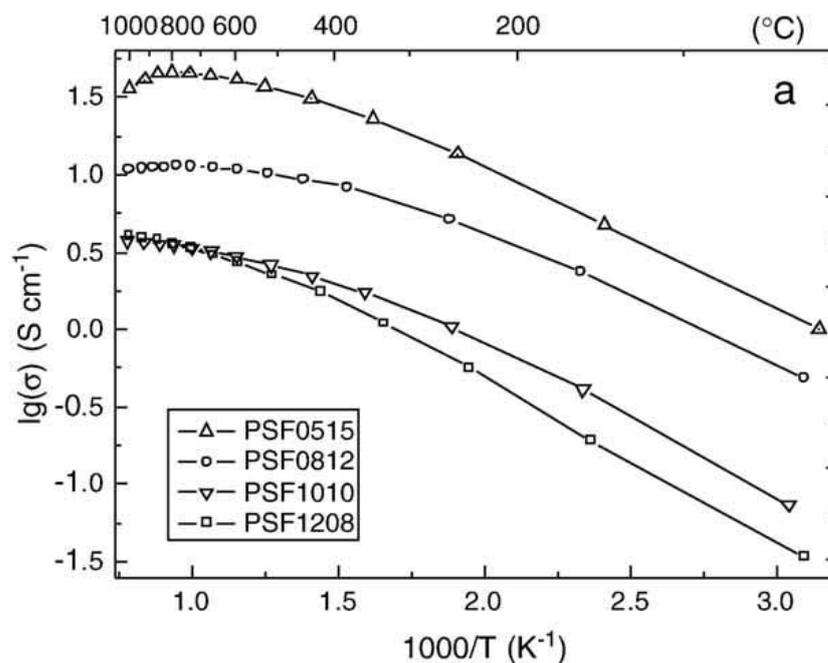


Рисунок 1.13 – Зависимость электропроводности от температуры  $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.5, 0.8, 1.0, 1.2$ ) [105]

Значения коэффициентов термического расширения  $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.5, 0.8, 1.0, 1.2$ ) приведены в таблице 1.9 [105]. КТР увеличивается с ростом содержания стронция в образцах.

Таблица 1.9 – Коэффициенты термического расширения  $\text{Sr}_{2-y}\text{Pr}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  в температурном интервале 30 – 1000°C [105]

Состав образца	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_{4-\delta}$	16.0
$\text{Sr}_{1.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$	14.7
$\text{SrPrFeO}_{4-\delta}$	13.5
$\text{Sr}_{0.8}\text{Pr}_{1.2}\text{FeO}_{4-\delta}$	13.2

Твердые растворы  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$ 

Сложные оксиды  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ) могут быть получены по глицерин-нитратной [62, 96], цитратно-нитратной [62, 109, 110] керамической [111 - 113, 114, 115] технологиям на воздухе. Параметры, пространственная группа и температура синтеза приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Параметры, пространственная группа и температура синтеза  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ )

$Ln$	$z$	Температура синтеза	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Источник	
La	0.05	1100°C	$I4/mmm$	3.868(1)	20.159(1)	[62]	
	0.10			3.871(1)	20.163(1)		
	0.15			3.857(1)	20.153(2)		
	0.20			3.871(1)	20.166(1)		
	2	1200°C		3.899	20.475	[110]	
		-		3.907(2)	20.476(2)	[109]	
		1300°C		3.909(1)	20.439(3)	[115]	
Nd	0.1	1100°C	$I4/mmm$	3.868(1)	20.135(1)	[96]	
	0.2			3.868(1)	20.125(1)		
	0.3			3.868(1)	20.113(1)		
	0.4			3.867(1)	20.110(1)		
	1.8			3.867(1)	20.209(1)		
	1.9			3.880(1)	20.222(1)		
	2	-		$P4_2/m$	5.510	20.180	[109]
	2	1300°C		$I4/mmm$	3.892(3)	20.050(5)	[115]
Gd	2			3.895(3)	19.736(4)	[115]	

$La_2SrFe_2O_7$  полученный в работе [107] содержит примесь  $LaSrFeO_4$  в количестве 11.2%.

Согласно полученным данным параметры элементарной ячейки уменьшаются при переходе от La к Gd, потому что ионный радиус лантаноида уменьшается [115].

На рисунке 1.14 в качестве примера приведена рентгенограмма  $La_2SrFe_2O_7$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда и структурная модель элементарной ячейки [109].

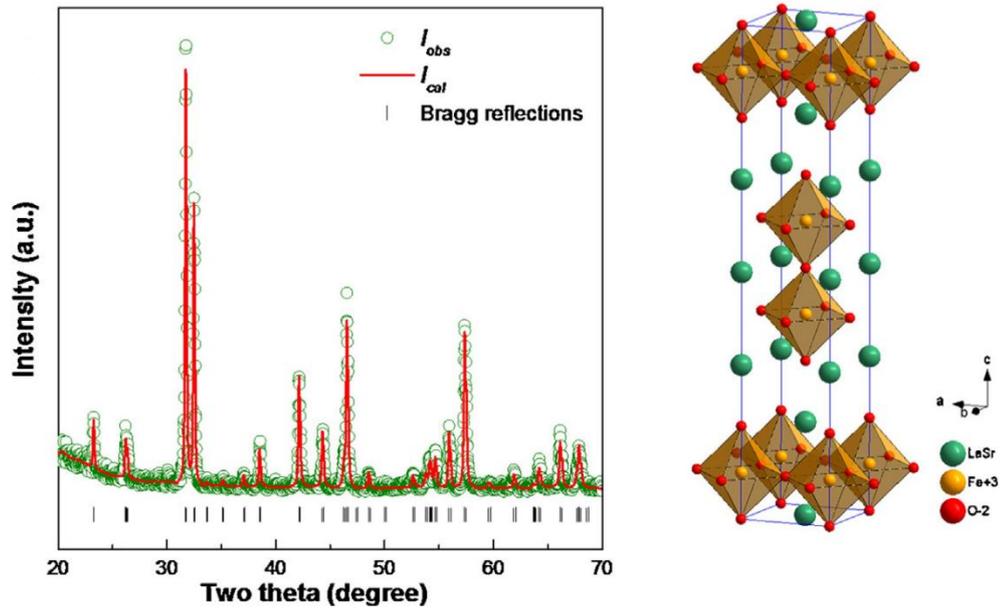


Рисунок 1.14 – Рентгенограмма  $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда и структурная модель элементарной ячейки [109]

Температурные зависимости содержания кислорода в  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  показаны на рисунке 1.15 [96]. Реперные значения содержания кислорода в этих образцах рассчитаны по результатам йодометрического титрования и представлены в таблице 1.11. Содержание кислорода увеличивается с ростом содержания неодима, так как катионы неодима являются эффективно положительно заряженными дефектами  $\text{Nd}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ , появление которых препятствует образованию вакансий кислорода  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ .

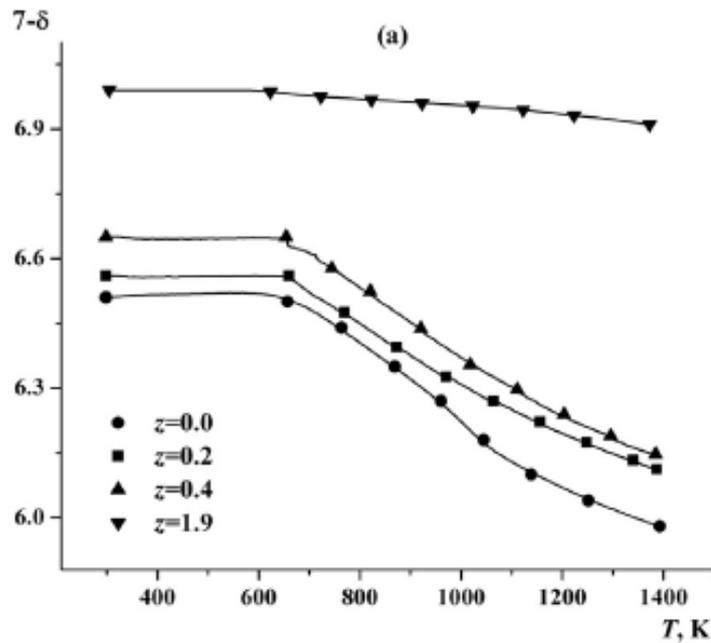


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости содержания кислорода в  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  [96]

Таблица 1.11 – Содержание кислорода ( $7-\delta$ ) и значения средней степени окисления железа ( $n_{Fe}$ ) в  $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) [96]

Температура, °C	$z$	$7-\delta$	$n_{Fe}$
25	0.0	$6.51 \pm 0.03$	3.51
1100		$6.06 \pm 0.03$	3.06
25	0.2	$6.56 \pm 0.03$	3.46
1100		$6.11 \pm 0.03$	3.01
25	0.4	$6.65 \pm 0.03$	3.45
1100		$6.14 \pm 0.03$	2.94
25	1.9	$6.99 \pm 0.03$	3.04
1100		$6.91 \pm 0.03$	2.96

#### Твердые растворы $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$

Сложные оксиды общего состава  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) могут быть синтезированы по цитратно-нитратной [110, 118, 120], глицерин-нитратной [96, 119] и твердофазной [116, 117, 120, 122-125] технологиям.

Образцы, принадлежащие к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера, общего состава  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) имеют тетрагональную структуру пр. гр.  $I4/mmm$  [96, 110, 116-123]. В качестве примера на рисунке 1.16 представлена рентгенограмма образца  $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ , спеченного при  $1200^\circ C$  [118], а в таблице 1.12 приведены параметры элементарных ячеек  $Sr_{4-z}Ln_zFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ), полученные разными авторами. Следует отметить, что  $Sr_3LnFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) [116, 117] не являются однофазными. Основные дифракционные пики принадлежали фазе  $LnSr_3Fe_3O_{9.9}$ , но наряду с ними были зафиксированы примесные фазы:  $LnBO_3$  и  $(LnA)BO_4$ .

Таблица 1.12 – Параметры элементарных ячеек сложных оксидов  $Sr_{4-z}Ln_zFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ )

$Ln$	$z$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Источник
La	1	3.870	28.059	[110]
		3.868	28.016	[116]
		3.870	28.030	[117]
		3.872(7)	28.09(4)	[119]
		3.871	28.064	[123]
Pr	1	3.859	27.994	[116]
		3.858(1)	27.961(1)	[121]

Продолжение таблицы 1.12				
Nd	0.7	3.850(1)	28.004(1)	[96]
	0.8	3.849(1)	28.032(1)	
	0.9	3.850(1)	28.039(1)	
	1	3.857	27.944	[116]
3.858		28.118	[123]	
Sm	1	3.858	28.002	[116]
Eu	1	3.852	28.033	
Gd	1	3.857	28.031	
		3.851	28.042	[123]

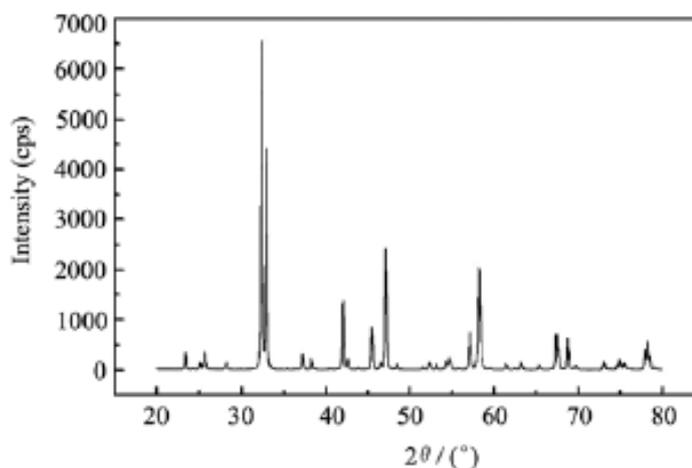


Рисунок 1.16 – Рентгенограмма  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  при комнатной температуре [118]

Параметры и объем элементарной ячейки уменьшаются от La к Gd из-за уменьшения ионного размера ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Небольшое увеличение объема от Nd до Sm и Eu авторы [116] связывают с тем, что Sm и Eu могут иметь степень окисления +2 / +3, что приводит к удлинению связи Ln-O, и, следовательно, увеличению объема элементарной ячейки.

Кристаллическая структура  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (рисунок 1.17) построена из трех слоев перовскитоподобного  $(\text{Sr},\text{La})\text{FeO}_{3-\delta}$ , которые чередуются со слоями каменной соли  $(\text{Sr},\text{La})\text{O}$ .

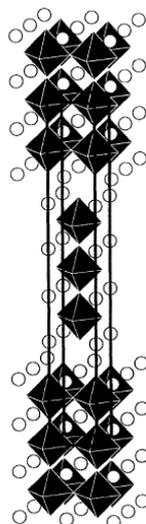


Рисунок 1.17 – Кристаллическая структура  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ . [117]

Результаты йодометрического титрования образцов  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  показаны на рисунке 1.18. Средняя степень окисления железа уменьшается с увеличением температуры, а кислородная нестехиометрия возрастает от 0.21 при 400°C до 0.43 при 800°C. Кислород уходит из решетки  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  при повышении температуры, что приводит к образованию вакансий кислорода и изменению степени окисления железа [118]. При увеличении температуры величина кислородной нестехиометрии  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) увеличивается [96, 119, 123].

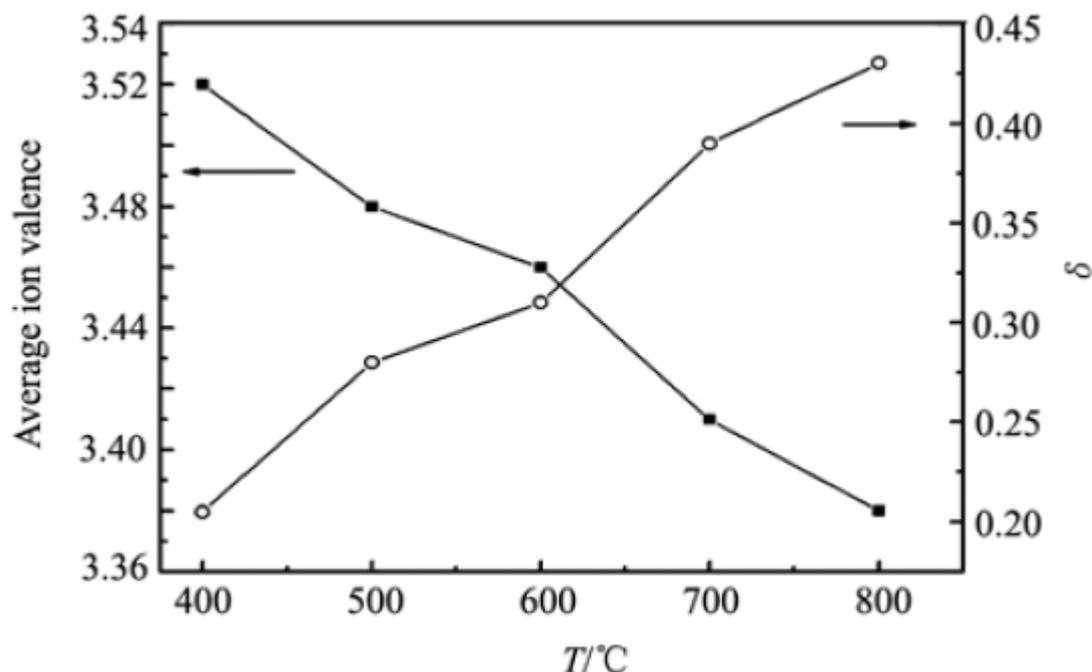


Рисунок 1.18 – Изменение кислородной нестехиометрии и средней степени окисления железа в  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в зависимости от температуры [118]

Зависимость термического расширения образцов  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) [116, 123] от температуры линейная при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$ , но при высокой температуре тепловое расширение увеличивается нелинейно, как показано на рисунке 1.19, вследствие выхода кислорода из решетки.

С уменьшением ионного размера  $\text{Ln}^{3+}$  от La до Nd и Gd, коэффициент термического расширения имеет тенденцию к уменьшению, как показано в таблице 1.13 [116, 123], так как длина связи Ln-O сокращается.

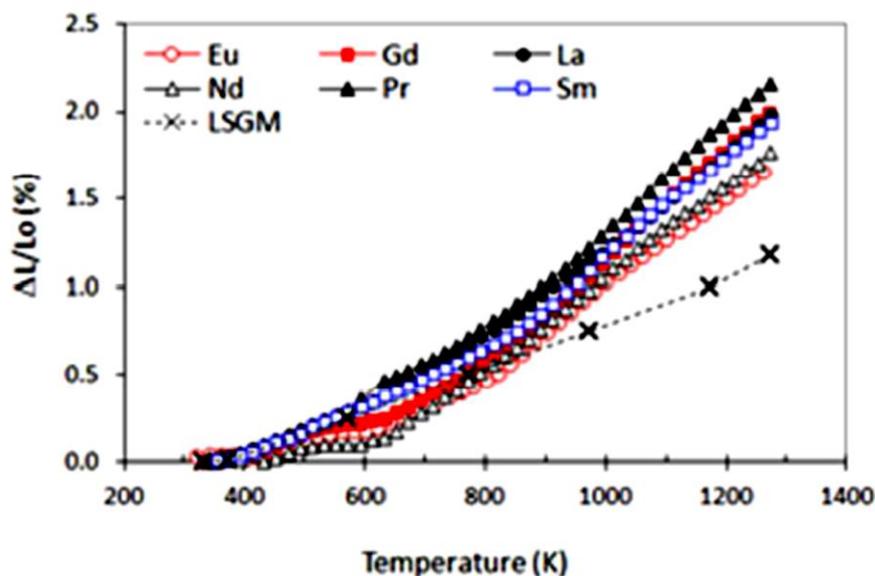


Рисунок 1.19 – Кривые относительного линейного расширения  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) как функции температуры [116]

Таблица 1.13 – Коэффициенты термического расширения  $\text{Sr}_3\text{LnFe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ )

$\text{Ln}$	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$		
	80-500°C	80-800°C	80-900°C
La	14.4	17.5	17.2
Pr	16.7	21.3	-
Nd	11.0	17.5	18.2
Sm	14.4	19.4	-
Eu	8.9	16.1	-
Gd	12.0	23.5	16.7
Источник	[116]		[123]

Соединения  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  являются проводниками  $p$ -типа [116, 118, 120, 122, 123].

Появление максимума на температурной зависимости проводимости  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  примерно при  $400^\circ\text{C}$  (рисунок 1.20), который авторы [118] трактуют как переход полупроводник-металл, обусловлен значительной потерей кислорода при увеличении температуры, так как высокая концентрация вакансий кислорода уменьшает концентрацию электронных дырок, являющихся носителями заряда.

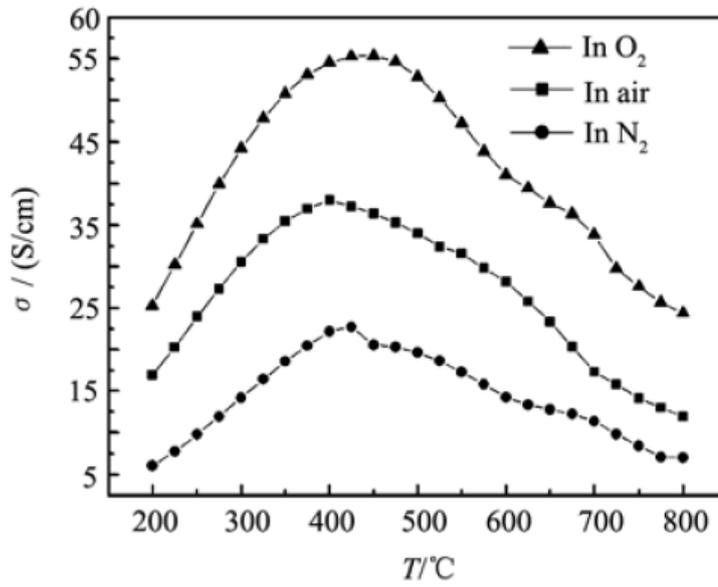


Рисунок 1.20 – Зависимости электропроводности  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от температуры в различных атмосферах [118]

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Авторами работ [124, 125, 126] были предприняты попытки синтеза твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  на основе гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  по стандартной керамической технологии при  $1220^\circ\text{C}$  [125],  $800^\circ\text{C}$  [126] или методом соосаждения при  $1150^\circ\text{C}$  [124]. Однако, все полученные образцы содержали в своем составе помимо основной фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  различные примесные фазы.

## 2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из анализа литературных данных видно, что достаточно подробно изучены методы получения, кристаллографические и термомеханические свойства сложных оксидов, образующихся в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

Согласно литературным данным [60-126] в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  на воздухе известно о существовании четырех типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ . Описаны условия синтеза, электротранспортные и термомеханические свойства отдельных составов выявленных твердых растворов, образующихся в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Предложена модель дефектной структуры  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$   $0.4 \leq x \leq 1$ ).

Вместе с тем, систематизированные сведения, касающиеся фазовых равновесий в квазитройных системах  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  в литературе отсутствуют. Информация о фазах, образующихся в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), содержании кислорода в них при варьировании температуры, фрагментарна. Литературных данных описания дефектной структуры замещенных ферритов стронция  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $x \leq 0.4$  не найдено.

С целью проверки имеющихся сведений, уточнения областей гомогенности твердых растворов, выяснения фазовых равновесий и установления взаимосвязей между химическим составом, структурой и функциональными физико-химическими свойствами сложных оксидов перед данной работой были поставлены следующие задачи:

1. Определить границы существования твердых растворов в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) и установить их кристаллическую структуру
2. Установить фазовые равновесия в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) и построить диаграммы состояния систем при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе;
3. Получить зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) в температурном интервале  $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$  на воздухе;
4. Получить зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от давления кислорода, проанализировать дефектную структуру;
5. Определить температурную зависимость общей электропроводности однофазных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) на воздухе;
6. Рассчитать коэффициент термического расширения для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ;
7. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 - 0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ )

### 3 СПОСОБЫ И МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям, а также методом соосаждения. Исходные вещества для приготовления образцов, их квалификации и условия предварительной обработки для удаления адсорбированной влаги и газов приведены в таблице. 3.1. При синтезе через жидкие прекурсоры использовали азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  (квалификация ч.д.а.) и глицерин (квалификация ч.д.а.).

Таблица 3.1 – Квалификация и режимы отжига исходных компонентов

<i>Реактив</i>	<i>Квалификация</i>	<i>Температура прокаливания, °С</i>	<i>Время прокаливания, ч</i>
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	99.99%	1100	12
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	99.99%		
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	99.99%		
$\text{SrCO}_3$	ос.ч.	600	3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	ос.ч.	700	3
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	ч.д.а	-	-

Оксиды самария и гадолиния, вследствие их высокой гигроскопичности, предварительно прокаливали на воздухе при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение суток, быстро охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы.

Для приготовления образцов с заданным соотношением компонентов необходимые навески рассчитывали по известной массе оксида лантаноида по формуле:

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{\text{Ln}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Ln}_2\text{O}_3} M_{\text{Ln}_2\text{O}_3}}, \quad (3.1)$$

где  $m_x$  – масса компонента  $x$ , г;  $m_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$  – масса оксида РЗЭ  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), г;  $M_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$  – молекулярная масса  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), г/моль;  $M_x$  – молекулярная масса компонента  $x$ , г/моль;  $n_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ ,  $n_x$  – число молей  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) и компонента  $x$  в уравнении реакции синтеза требуемого сложного оксида соответственно.

Для проведения синтеза по стандартной керамической технологии смесь исходных веществ с определенным соотношением металлических компонентов перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и подвергали ступенчатой термообработке. Образцы отжигали в течение 18–20 часов при  $800^\circ\text{C}$  и при  $900^\circ\text{C}$ , а затем при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 240–360 часов, с промежуточными перетираниями через каждые 18–20 часов.

При использовании глицерин-нитратной технологии навески исходных компонентов растворяли в 4.5 М азотной кислоте  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Затем, к раствору добавляли глицерин, количество которого рассчитывали на полное восстановление нитрат-ионов. Полученный раствор выпаривали в фарфоровой чашке. После упаривания образовывался вязкий гель, который при дальнейшем нагревании превращался в коричневый порошок. Сухой остаток ступенчато нагревали в интервале температур 400–900°C.

Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Для изучения рентгенофазового анализа была проведена закалка образцов на комнатную температуру, а для остальных измерений - медленно охлаждены.

Сложные оксиды  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  были получены по глицерин-нитратной технологии и методом соосаждения соответственно.

Для получения оксида  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  методом соосаждения навески исходных компонентов  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  растворяли в небольшом избытке 4.5 М азотной кислоты при нагревании. К раствору добавляли осадитель –  $\text{NH}_4\text{OH}$  в избытке. Полученный аморфный осадок тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C в течение 6 часов. После чего проводили окончательную термическую обработку в течение 10 часов при 700°C.

Фазовый состав отожженных образцов определяли методом рентгенофазового анализа.

### 3.2 Методика рентгеновских исследований

Метод РФА основан на том, что каждой индивидуальной фазе соответствует свой набор межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительных интенсивностей рассеяния ( $I/I_0$ ). Межплоскостные расстояния рассчитывали по формуле Вульфа-Брэггов:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние;  $\theta$  – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей;  $n$  – порядок отражения ( $n=1$ );  $\lambda$  – длина волны падающего излучения.

Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометрах Equinox-3000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta = 10^\circ$ – $90^\circ$ , с шагом  $0.012^\circ$ ), Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta = 20^\circ$ – $90^\circ$ , с шагом  $0.01^\circ$  и выдержкой в точке 2 секунды) и Дрон-6 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta = 20^\circ$ – $120^\circ$ , с шагом  $0.01$ – $0.04^\circ$ , с выдержкой в точке 10 сек) при 25°C на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНиМ, УрФУ).

Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”. В основе этой программы лежит

сравнение экспериментального профиля диффрактограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом могут быть уточнены как профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор), так и структурные параметры (координаты атомов, заселенность позиций).

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.

### 3.3 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH., который позволяет фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Схематическое изображение термоанализатора STA 409 PC приведено на рисунке 3.1.

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме образец (массой 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. Время выдержки при фиксированной температуре подбиралось в зависимости от природы образца. Исследуемый интервал температур 300 – 1100°C на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 50°C.

В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 1°/мин от комнатной температуры до 1100°C на воздухе.

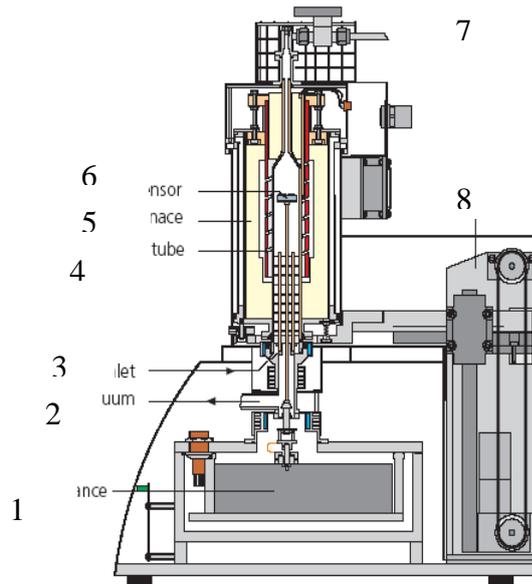
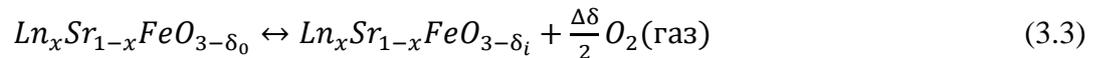


Рисунок 3.1 – Схема термоанализатора Netzsch STA 409 PC

1 – весовой блок, 2 – вакуумный фланец, 3 – ввод газа, 4 – вакуумплотная алундовая защитная труба, 5 – печь, 6 – тигель с образцом, 7 – выход газа, 8 – механизм подъёма печи.

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



где  $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ ,  $\delta_0$  – отклонение от стехиометрии по кислороду при начальных условиях  $T^o, p_{O_2}^o$ ;  $\Delta\delta$  – относительная кислородная нестехиометрия;  $\delta_i$  – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих  $T_i, p_{O_{2i}}$ .

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

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m}{m_0} \times \frac{M}{M_O} \quad (3.4)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим;  $m_0$  – масса образца при фиксированных параметрах  $T^o, p_{O_2}^o$ , принятых за начало отсчета;  $M$  – молекулярная масса оксида  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $M_O$  – атомная масса кислорода.

### 3.4 Метод кулонометрического титрования

Одним из самых точных методов определения кислородной нестехиометрии оксидов является кулонометрическое титрование. Схема установки приведена на рисунке 3.2.

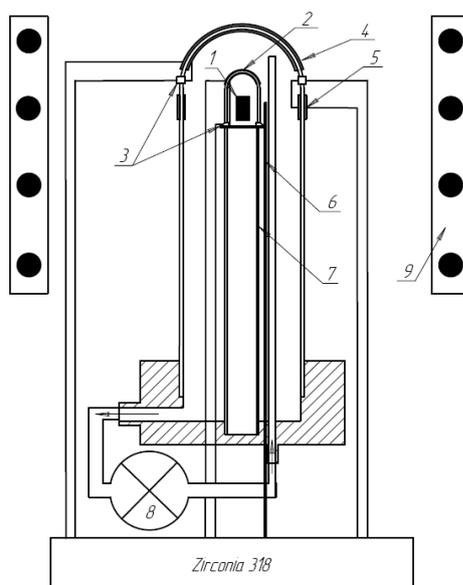


Рисунок 3.2 – Схема установки для кулонометрического титрования

1) Образец исследуемого оксида, 2) ячейка для титрования из  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , 3) высокотемпературное герметизирующее стекло, 4) платиновые контакты кислородного насоса, 5) платиновые контакты кислородного датчика, 6) термопара, 7) алундовая трубка-держатель, 8) циркуляционный насос, 9) печь

Суть метода состоит в том, что составляется концентрационная по кислороду цепь с твёрдым кислород-проводящим электролитом и разделёнными газовыми пространствами типа:  $Pt, p''_{O_2}, MeO_x | ZrO_2(Y_2O_3) | p'_{O_2}, Pt$ , где  $MeO_x$  – исследуемый оксид,  $p''_{O_2}$  и  $p'_{O_2}$  – парциальное давление кислорода над образцом и над электродом сравнения соответственно. Если через ячейку пропустить постоянный электрический ток, задействовав ее как электрохимический насос, то давление кислорода в ячейке изменится, и образец начнёт обмениваться кислородом с газовой фазой, приходя в состояние равновесия в новых условиях, при этом  $p''_{O_2}$  в ячейке изменяется. Изменение давления фиксируется при помощи той же ячейки, но работающей не в режиме кислородного насоса, а в режиме кислородного датчика. Для этого её отключают от источника тока и подключают к вольтметру, который измеряет ЭДС ячейки, работающей теперь как концентрационный гальванический элемент. ЭДС ячейки связана с давлением кислорода на электродах уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (3.5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея,  $p''_{O_2}$  и  $p'_{O_2}$  – парциальное давление кислорода над электродом сравнения и образцом соответственно,  $T$  – абсолютная температура.

Обычно опыт начинают в условиях, когда давление кислорода над образцом и над электродом сравнения одинаковые, т.е.  $E = 0$ . После добавления в ячейку или удаления из нее

очередной порции кислорода наблюдают релаксацию  $p_{O_2}$  вследствие установления равновесия между оксидом и газовой фазой нового состава.

Количество моль кислорода, удалённое из образца, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta n_O = \frac{It}{2F} - \frac{2V}{RT} (p_{O_2}^{(0)} - p_{O_2}^{(1)}) \quad (3.6)$$

где  $I$  – сила тока,  $V$  – объём свободного газового пространства ячейки, т.е. объём ячейки не занятый образцом,  $\Delta n_O$  – изменение количества вещества кислорода в образце,  $p_{O_2}^{(0)}$  и  $p_{O_2}^{(1)}$  – давления кислорода в ячейке до и после шага титрования, соответственно. Тогда соответствующее изменение кислородной нестехиометрии оксида составит:

$$\Delta \delta = \frac{M_{\text{окс}}}{m_{\text{окс}}^0} \Delta n_O \quad (3.7)$$

где  $M_{\text{окс}}$  – молярная масса исследуемого оксида,  $m_{\text{окс}}^0$  – исходная масса оксида в ячейке.

Таким образом, в ходе эксперимента при постоянной температуре сначала проводили ряд последовательных шагов откачки кислорода из ячейки с последующей релаксацией  $p_{O_2}$  вплоть до достижения нижней границы исследуемого диапазона  $p_{O_2}$ . А затем следовала шаговая накачка кислорода в ячейку. На каждой ступени также дожидались полной релаксации  $p_{O_2}$ , т.е. установления равновесия образца исследуемого оксида с газовой фазой. Достижение после каждой ступени откачки/накачки кислорода постоянного  $p_{O_2}$ , неизменного во времени, а также совпадение кривых  $\Delta \delta = f(p_{O_2})_T$ , измеренных сначала в направлении понижения, а затем повышения  $p_{O_2}$ , гарантирует получение равновесных результатов. Затем меняли температуру и повторяли ту же процедуру.

Особенностью установки для кулонометрического титрования, использованной в настоящей работе, является применение кислородного буфера, внутрь которого помещена ячейка для титрования (2). Суть работы кислородного буфера заключается в том, что парциальное давление кислорода внутри него поддерживается равным давлению кислорода в измерительной ячейке при помощи кислородного датчика (5), насоса (4) и регулятора Zirconia 318 и, таким образом, устраняется не электрохимический перенос кислорода внутрь/из ячейки из/в окружающей(ую) атмосферу, что повышает точность метода. Описываемая установка полностью компьютеризирована и работает под управлением программы, написанной в среде LabView 8.5.

### **3.5 Методика определения абсолютного значения кислородной нестехиометрии прямым восстановлением образца в потоке водорода**

Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение  $\delta$  при любых  $T$  и  $p_{O_2}$ , внутри использованных интервалов параметров. Определение абсолютного значения кислородного дефицита проводили

методом полного восстановления образцов в потоке водорода. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке в двух параллелях до исходных оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  и металлического железа  $\text{Fe}$ .

Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода СПЕКТР. Для предотвращения смешения водорода с кислородом воздуха в разогретом реакторе, последний предварительно заполняли аргоном. Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образца во времени. При достижении постоянства массы образца в течение 10-12 часов, реакцию считали законченной.

Абсолютное значение нестехиометрии  $\delta$  было рассчитано по формуле:

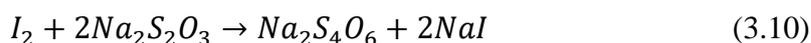
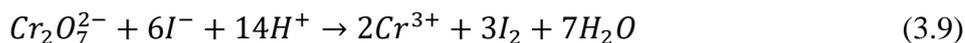
$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{m_0 \times M_{\text{Red}}}{15.9994 \times m_{\text{Red}}} \quad (3.8)$$

где  $M$  – молекулярная масса оксида  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ;  $M_{\text{Red}}$  – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов;  $m_0$  – навеска  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $T^\circ$  на воздухе;  $m_{\text{Red}}$  – масса образца после восстановления при  $T^\circ$  в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

### 3.6 Методика йодометрического титрования

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

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. 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 (3.9) йод титровали ~0.01 н раствором тиосульфата натрия (3.10). Для учета йода, образовавшегося за счет окисления йодид-ионов кислородом воздуха, был проведен холостой опыт.



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

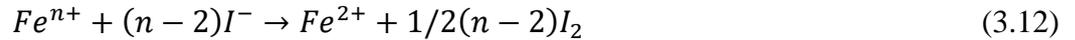
Нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  вычисляли по формуле:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times 1000}{\Delta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \quad (3.11)$$

где  $g_{K_2Cr_2O_7}$  – навеска  $K_2Cr_2O_7$ ;  $\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7}$  – эквивалентная масса дихромата калия;  $V_{Na_2S_2O_3}$  – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование данной навески  $K_2Cr_2O_7$ .

Для проведения анализа точную навеску исследуемого образца ( $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  или  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$ ) массой  $\sim 0.03$  г в условиях аналогичных холостому опыту переводили в раствор в присутствии избытка йодида калия. Титрование выделившегося по реакциям (3.12 – 3.14) йода вели раствором  $Na_2S_2O_3$  с установленной точной концентрацией.

При растворении образцов в разбавленной хлороводородной кислоте, содержащей избыток KI, происходят следующие процессы:



где n – средняя степень окисления железа

Условие электронейтральности сложных оксидов

$$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}: (1 - x) \times 2 + 3x + n = 2 \times (3 - \delta) \quad (3.13)$$

$$Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}: (2 - y) \times 2 + 3y + n = 2 \times (4 - \delta) \quad (3.14)$$

$$Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}: (3 - z) \times 2 + 3z + 2n = 2 \times (7 - \delta) \quad (3.15)$$

$$Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}: (4 - r) \times 2 + 3r + 3n = 2 \times (10 - \delta) \quad (3.16)$$

Тогда с учетом уравнений (3.13-3.16) значение величины абсолютной кислородной нестехиометрии  $\delta$  рассчитывали соответственно формулам (3.17-3.20):

$$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}: \delta = 1 - \frac{M_0 \times (N \times V)_{Na_2S_2O_3}}{2 \times 1000 \times g_0} - \frac{x}{2}, \quad (3.17)$$

$$Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}: \delta = 1 - \frac{M_0 \times (N \times V)_{Na_2S_2O_3}}{2 \times 1000 \times g_0} - \frac{y}{2}, \quad (3.18)$$

$$Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}: \delta = 2 - \frac{M_0 \times (N \times V)_{Na_2S_2O_3}}{2 \times 1000 \times g_0} - \frac{z}{2}, \quad (3.19)$$

$$Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}: \delta = 3 - \frac{3 \times M_0 \times (N \times V)_{Na_2S_2O_3}}{2 \times 1000 \times g_0} - \frac{r}{2}, \quad (3.20)$$

где  $M_0$  – молекулярная масса соответственного сложного оксида;  $N_{Na_2S_2O_3}$  – нормальность раствора  $Na_2S_2O_3$ ;  $V_{Na_2S_2O_3}$  – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование данной навески образца;  $g_0$  – навеска  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $r$  – содержание лантаноида в образце.

### 3.7 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения

Измерения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) проводили на спрессованных под давлением 60-80 атм и спеченных при 1050 - 1300°C брусках. Значения плотности керамики изучаемых соединений вычисляли как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из размеров. Полученная плотность спеченных слоистых перовскитов составляет не менее 90% от теоретической.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C (Netzsch GmbH) на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 2°/мин (рисунок 3.3).

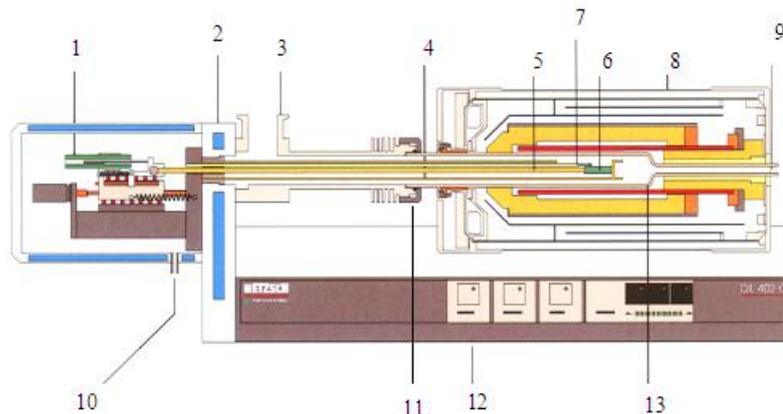


Рисунок 3.3 - Схема dilatометра DIL 402 C:

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 dilatометра; 13 – вакуумная алунодвая труба.

Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм. Первоначальную длину образца ( $L_0$ ) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР), связанный для кубического перовскита с объемным коэффициентом термического уравнением:

$$\text{КТР} = \sqrt[3]{\alpha_p} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.21),$$

определяли из наклона экспериментальных зависимостей  $\Delta L/L=f(T)$ , где  $\alpha_p$  – коэффициент термического расширения,  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $\Delta L$  – текущее изменение длины образца,  $T$  – температура.

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

Общую электропроводность образцов измеряли 4-х электродным методом на постоянном токе. Он заключается в том, что потенциальные электроды, измеряющие падение напряжения на образце, отделены от платиновых токоподводов. При 4-х электродном методе сопротивление токоподводов не вносит свой вклад в измеряемую величину.

Для проведения измерения порошки исследуемых оксидов, полученных по глицерин-нитратой технологии, с добавлением 2 – 3 капель этилового спирта перетирали в ступке до полусухого состояния и прессовали под давлением 60 – 80 атм в форме брусков (размером примерно 3×3×30 мм) с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на

воздухе при 1050 - 1300°C в течение 14 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Сопротивление образца определяют по формуле:

$$R_S = \frac{R_e U_S}{U_e} \quad (3.22)$$

где  $U_S$ ,  $U_e$  – падения напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Удельную электропроводность  $\sigma$  (См/см) рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R_S S} \quad (3.23)$$

где  $R$ ,  $l$  и  $S$  – сопротивление (Ом), длина (см) и площадь поперечного сечения (см<sup>2</sup>) образца, соответственно.

Для измерения термо-ЭДС использовали естественный температурный градиент печи, величину которого определяли двумя прижатыми к образцу термопарами типа ПП1. Возникающую при этом разность потенциалов (термо-ЭДС) с платиновых контактов термопар измеряли при помощи высокоомного вольтметра (нано вольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401А).

В образце, электропроводность которого обусловлена преимущественно переносом положительных носителей заряда, в условиях градиента температуры горячий конец заряжается отрицательно, а холодный – положительно, что соответствует большей подвижности «более нагретых» носителей заряда. 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 3.4. 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) (нано вольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401А). 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).

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.

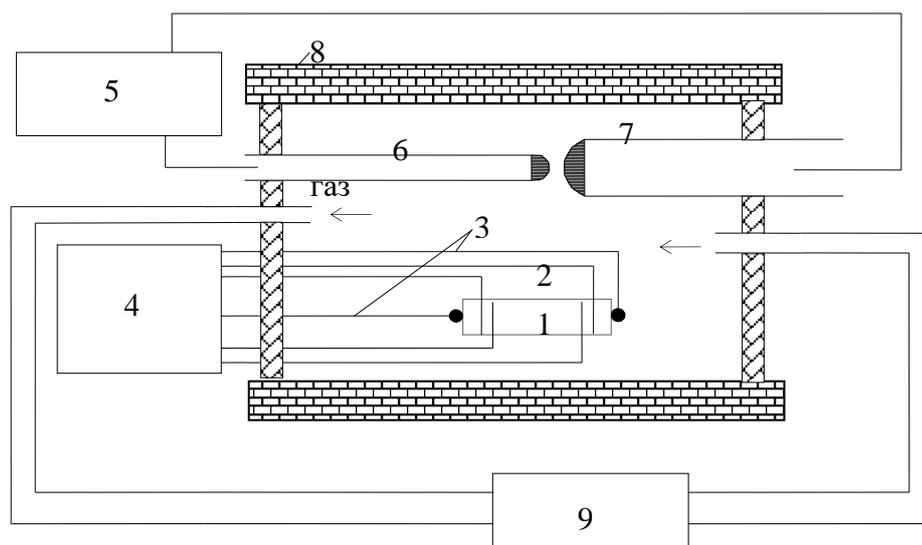


Рисунок 3.4 - Принципиальная схема установки для измерения общей электропроводности и термо-ЭДС исследуемого образца.

Парциальное давление кислорода регулировали с помощью электрохимического кислородного насоса и контролировали кислородным датчиком. Применение разделённых кислородного датчика и насоса, изготовленных в виде отдельных пробирок из  $ZrO_2 (Y_2O_3)$ , позволяет уменьшить нежелательную поляризацию датчика.

Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя multifunctional регулятор Zirconia 318.

## 4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$

Изучение фазовых равновесий в системе  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  проводили при 1100°C на воздухе. По методикам, описанным в разделе 3.1, были приготовлены 85 образцов с различным соотношением металлических компонентов  $\xi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Sm}+n_{Sr}+n_{Fe}}$  (таблица 4.1).

$\xi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Sm}+n_{Sr}+n_{Fe}}$  (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Составы образцов, выраженные в мольных долях по металлическим компонентам  $\xi_{Me}=n_{Me}/(n_{Sm}+n_{Sr}+n_{Fe})$ , для исследования фазовых равновесий

№	$n_{Sr}$	$n_{Fe}$	$n_{Sm}$	№	$n_{Sr}$	$n_{Fe}$	$n_{Sm}$	№	$n_{Sr}$	$n_{Fe}$	$n_{Sm}$
1	0.5	0.5	0	30	0.3	0.4	0.3	59	0.467	0.374	0.159
2	0	0.5	0.5	31	0.2	0.4	0.4	60	0.41	0.3	0.29
3	0.45	0.5	0.05	32	0.16	0.4	0.44	61	0.4	0.6	0
4	0.4	0.5	0.1	33	0.18	0.4	0.42	62	0.37	0.6	0.03
5	0.35	0.5	0.15	34	0.24	0.4	0.36	63	0.35	0.6	0.05
6	0.3	0.5	0.2	35	0.35	0.4	0.25	64	0.025	0.25	0.725
7	0.25	0.5	0.25	36	0.26	0.4	0.34	65	0.725	0.25	0.025
8	0.2	0.5	0.3	37	0.22	0.4	0.38	66	0.125	0.25	0.625
9	0.15	0.5	0.35	38	0.414	0.429	0.157	67	0.25	0.25	0.5
10	0.1	0.5	0.4	39	0.4	0.429	0.171	68	0.375	0.25	0.375
11	0.05	0.5	0.45	40	0.443	0.428	0.129	69	0.5	0.25	0.25
12	0.025	0.5	0.475	41	0.429	0.429	0.142	70	0.625	0.25	0.125
13	0.075	0.5	0.425	42	0.077	0.923	0	71	0.37	0.35	0.28
14	0.6375	0.5	0.1125	43	0	0.625	0.375	72	0.435	0.37	0.195
15	0.475	0.5	0.025	44	0.0625	0.5625	0.375	73	0.435	0.37	0.195
16	0.267	0.333	0.4	45	0.025	0.625	0.35	74	0.54	0.44	0.02
17	0.4	0.333	0.267	46	0.03	0.87	0.1	75	0.5	0.45	0.05
18	0.367	0.333	0.3	47	0.025	0	0.975	76	0.2	0.45	0.35
19	0.433	0.333	0.233	48	0.05	0	0.95	77	0.4	0.45	0.15
20	0.467	0.333	0.2	49	0.075	0	0.925	78	0.44	0.45	0.11
21	0.333	0.333	0.333	50	0.333	0	0.667	79	0.4	0.45	0.15
22	0.2	0.333	0.467	51	0.255	0.618	0.127	80	0.27	0.46	0.27
23	0.65	0.333	0.017	52	0.5	0.475	0.025	81	0.33	0.46	0.21
24	0.567	0.333	0.1	53	0.07	0.923	0.007	82	0.03	0.54	0.43
25	0.017	0.333	0.65	54	0.062	0.923	0.015	83	0.4	0.55	0.05
26	0.6	0.4	0	55	0.058	0.923	0.019	84	0.14	0.58	0.28
27	0.54	0.4	0.06	56	0.3	0.458	0.242	85	0.21	0.58	0.21
28	0.48	0.4	0.12	57	0.155	0.471	0.374				
29	0.4	0.4	0.2	58	0.228	0.451	0.321				

В квазибинарной системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100°C на воздухе подтверждено существование четырех сложных оксидов: SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, SrFeO<sub>3-δ</sub> и Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, что согласуется с данными [40, 51].

Соединение состава SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> имеет гексагональную структуру (пр. гр. *P63/mmc*) с параметрами  $a = 5.878(1) \text{ \AA}$  и  $c = 23.040(1) \text{ \AA}$ .

Феррит Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. *Iba2*), с параметрами  $a = 11.114(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 18.963(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 5.582(1) \text{ \AA}$ .

По данным РФА сложный оксид Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*), параметры элементарной ячейки  $a = 3.866(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 20.152(1) \text{ \AA}$ .

Кристаллическая структура феррита стронция SrFeO<sub>3-δ</sub> существенно зависит от содержания кислорода [29-45, 37, 50-52], а, следовательно, от способа его получения. Феррит стронция SrFeO<sub>3-δ</sub> закаленный с 1100°C на комнатную температуру был описан в рамках тетрагональной ячейки пр. гр. *I4/mmm* с уточненными параметрами  $a = 11.270(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.972(1) \text{ \AA}$  (рисунок 4.1a).

Медленно охлажденный образец SrFeO<sub>3-δ</sub> с 1100°C до 25°C обладает кубической структурой (пр. гр. *Pm3m*) с параметром элементарной ячейки  $a = 3.864(1)$  (рисунок 4.1b).

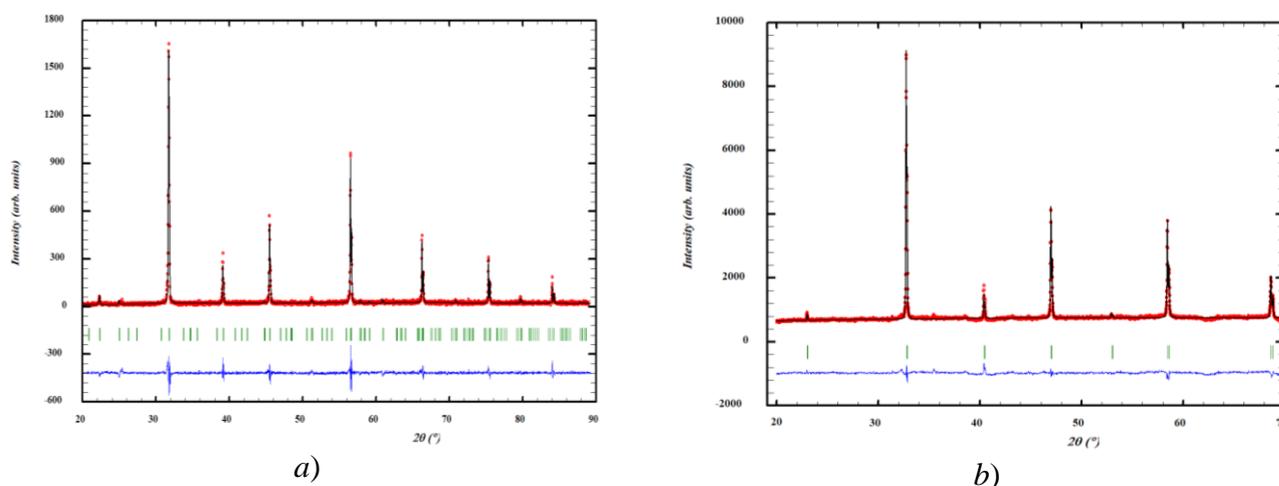


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма SrFeO<sub>3-δ</sub>, обработанная по методу Ритвелда при 1100°C и 25°C на воздухе

В системе Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100°C на воздухе подтверждено образование двух соединений SmFeO<sub>3-δ</sub> и Sm<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе сведениями [6 – 10, 12, 14, 22 - 27].

Феррит самария SmFeO<sub>3-δ</sub> был синтезирован по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Полученный оксид имеет структуру перовскита с орторомбическими искажениями (пр.гр. *Pbnt*, рисунок 4.2 a) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.400(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.593(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.708(1) \text{ \AA}$ .

Приготовление  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  методом твердофазного синтеза при отжиге смеси исходных оксидов в течение 360 часов при  $1100^\circ\text{C}$  не привело к получению однофазного продукта. Медленная скорость синтеза феррограната самария и наличие примесных фаз в продукте даже при использовании растворных методов синтеза отмечались и ранее [12, 25]. Однофазный  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  со структурой феррограната был получен нами по глицерин-нитратной технологии. Кристаллическая структура  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ) с параметром  $a = 12.526(1) \text{ \AA}$ . На рисунке 4.2 *b* представлена рентгенограмма  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , обработанная по методу Ритвелда.

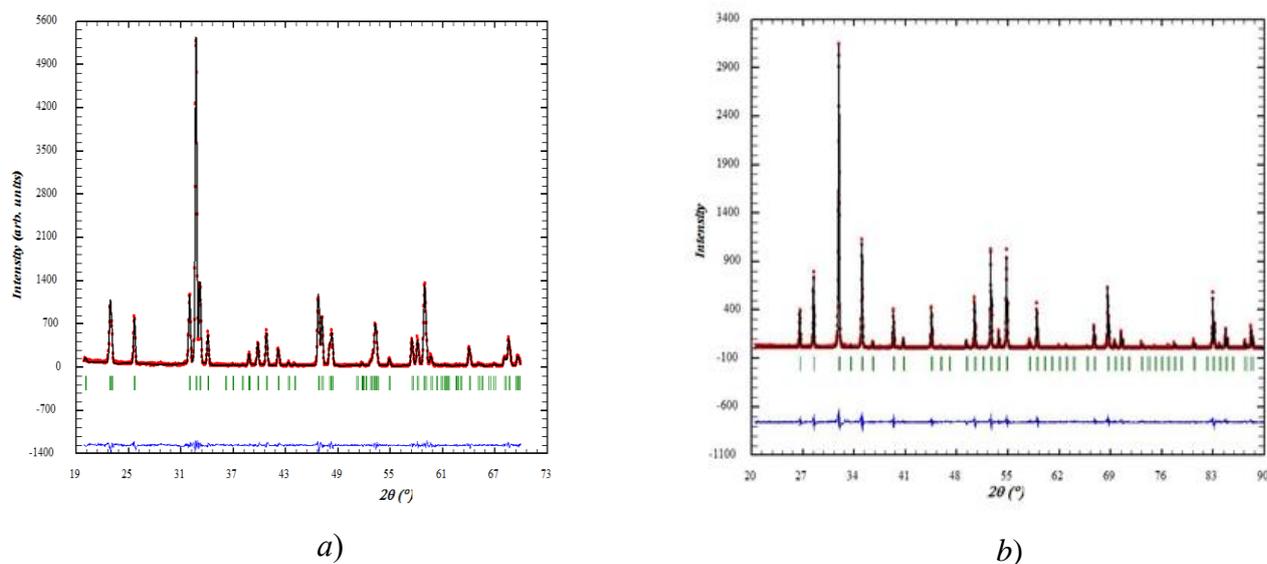


Рисунок 4.2 – Рентгеновские данные для  $\text{SmFeO}_{3-\delta}$  (a) и  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (b), обработанные по методу Ритвелда

В системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  подтверждено образование единственного соединения состава  $\text{Sm}_2\text{SrO}_4$ , кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр.  $Pnma$ ) с параметрами  $a = 10.136(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 12.111(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 3.519(1) \text{ \AA}$  (рисунок 4.3).

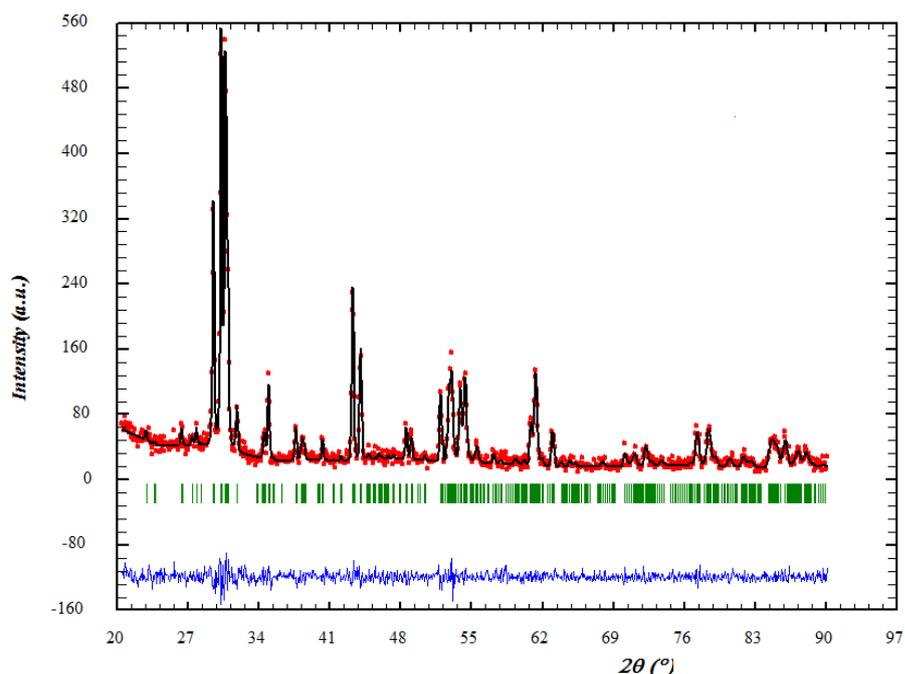


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма  $\text{Sm}_2\text{SrO}_4$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

Согласно результатам РФА в системе  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  на воздухе установлено образование четырех типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-7}\text{Sm}_7\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ .

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Для установления области гомогенности и уточнения кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  по глицерин-нитратной технологии были синтезированы образцы, соответствующие формуле твердого раствора с  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.85; 0.9; 0.95; 1$  (№ 1-15 в таблице 4.1).

По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются в интервалах составов  $0.05 \leq x \leq 0.50$  и  $0.85 \leq x \leq 1.00$ .

По данным РФА образцы, соответствующие  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , в интервале составов  $0.6 \leq x \leq 0.8$  являются двухфазными, в которых равновесно сосуществуют граничные твердые растворы  $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

Из литературы [29-45, 37, 50-52] известно, что кристаллическая структура феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода. Как будет показано ниже, гетеровалентное замещение стронция на самарий приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии  $\delta$ , стабилизируя кубическую структуру.

Рентгенограммы твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.50$ ) удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки пространственной группы  $Pm\bar{3}m$ . На рисунке 4.4 в качестве примера представлена рентгенограмма (a) и структурная модель элементарной ячейки (b)  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

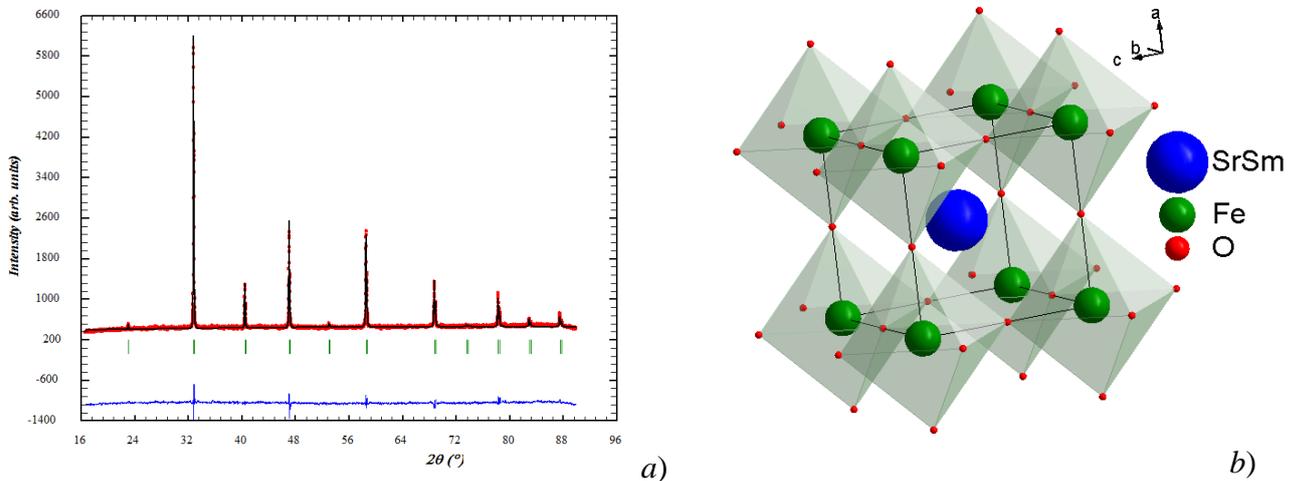


Рисунок 4.4 – Рентгенограмма, обработанная по методу Ритвелда (a), и структурная модель элементарной ячейки (b) сложного оксида  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$

Твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , обогащенные самарием ( $0.85 \leq x \leq 1.0$ ), кристаллизуются в орторомбической ячейке пр. гр.  $Pbnt$  и являются изоструктурными ферриту самария  $\text{SmFeO}_{3-\delta}$  (рисунок 4.5).

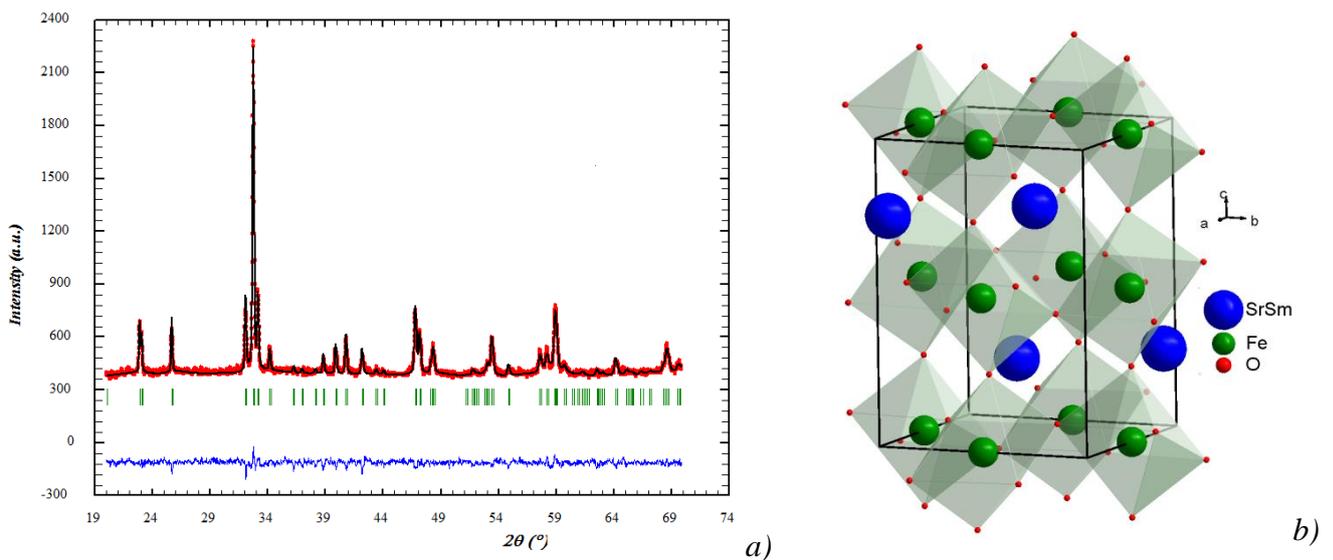


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма  $\text{Sr}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда (a), и структурная модель элементарной ячейки орторомбически искаженного перовскита (b)

Параметры элементарных ячеек недопированного  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , с  $0.10 \leq x \leq 0.50$  и  $0.85 \leq x \leq 0.95$ , рассчитанные из рентгенографических данных, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры и объем элементарных ячеек сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , ( $0.10 \leq x \leq 0.50$  и  $0.85 \leq x \leq 0.95$ )

$x$	Структура	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
0.1	кубическая пр. гр. $Pm\bar{3}m$	3.853(1)			57.20(2)	3.31	2.99
0.2		3.852(1)			57.16(2)	1.16	0.87
0.3		3.851(1)			57.11(2)	1.94	1.74
0.4		3.851(1)			57.11(2)	1.71	1.83
0.5		3.850(1)			57.07(2)	1.48	2.13
0.85	орторомбическая пр. гр. $Pbnm$	5.398(1)	5.594(1)	7.702(1)	232.08(2)	2.52	2.23
0.9		5.409(1)	5.565(1)	7.711(1)	232.40(3)	1.58	1.27
0.95		5.413(1)	5.553(1)	7.709(1)	232.70(1)	2.25	2.18

При увеличении содержания самария наблюдается незначительное уменьшение объема элементарных ячеек кубических твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.10 \leq x \leq 0.50$ ), что связано с меньшим радиусом иона самария по сравнению с ионом стронция ( $r_{Sm^{3+}}=1.38 \text{ Å}$ ;  $r_{Sr^{2+}}=1.58 \text{ Å}$ , к.ч. 12 [127]). Такой же однозначной корреляции параметров от состава для орторомбических твердых растворов на основе феррита самария ( $0.85 \leq x \leq 0.95$ ) не наблюдается, что можно объяснить различной степенью искаженности структуры перовскита, связанной с поворотом октаэдров, а также различным содержанием кислорода в них, что наряду с различным соотношением  $\text{Sm}/\text{Sr}$  приведет к нелинейному изменению количества ионов железа в разных степенях окисления ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ ).

В таблице 4.3, в качестве примера, приведены уточненные методом Ритвелда структурные параметры для  $\text{Sr}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

Таблица 4.3 – Координаты атомов в элементарной ячейке  $\text{Sr}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{3.8}$  (пр.гр.  $Pbnm$ )

атом	$x$	$y$	$z$
Sr/Sm	0.44774	0.25000	0.00975
Fe	0.00000	0.00000	0.00000
O1	0.52391	0.25000	0.59702
O2	0.20860	0.04998	0.29420
$a = 5.409(1) \text{ \AA}; b = 5.565(1) \text{ \AA}; c = 7.711(1) \text{ \AA}; V = 232.40(3) (\text{ \AA})^3; R_{Br} = 1.58\%; R_f = 1.27\%$			

### Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$

Феррит стронция  $\text{Sr}_2\text{Fe}^{4+}\text{O}_4$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе термодинамически нестабилен [39, 40]. Частичное замещение стронция на самарий должно уменьшать среднюю степень окисления железа в твердом растворе  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ , и значит, может стабилизировать фазу со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . С целью проверки возможности получения твердых растворов на основе  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  нами были синтезированы образцы общего состава, соответствующего  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  с  $y = 0.05; 0.3; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0; 1.2; 1.4; 1.95$  (№ 16-25 в таблице 4.1).

По данным РФА установлено, что однофазные оксиды  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  образуются при  $y = 0.7 - 0.8$ . На рисунке 4.6 представлена рентгенограмма, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда (a), и модель кристаллической структуры (b) твердого раствора  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ .

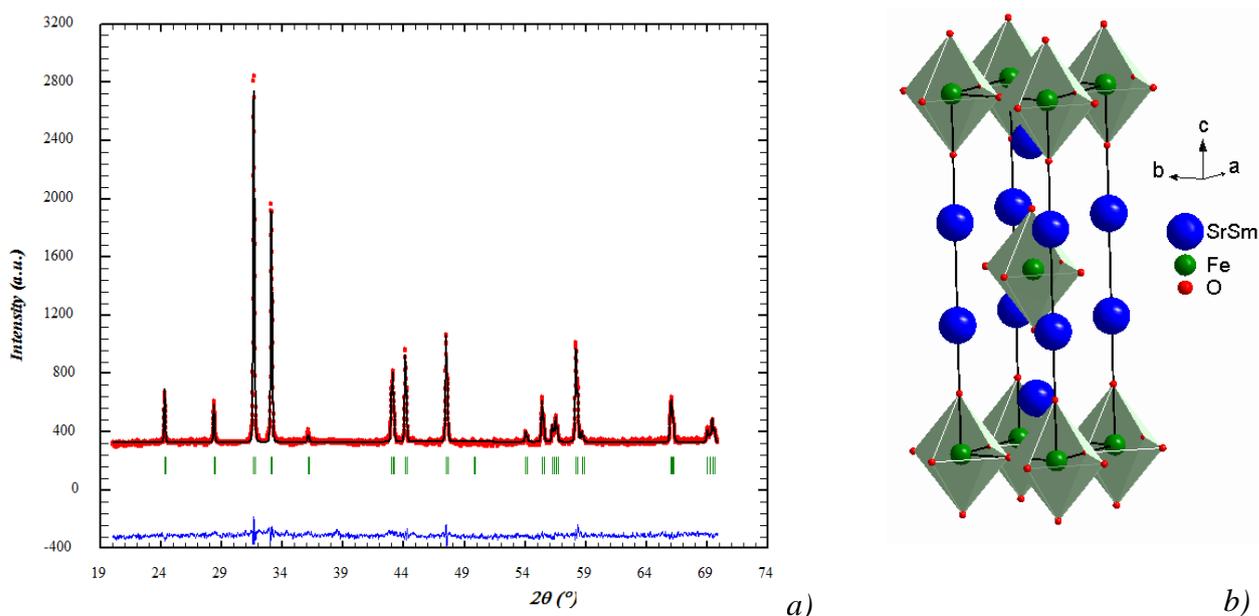


Рисунок 4.6 – Рентгеновские данные (a) и модель кристаллической структуры (b) для  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$

Параметры элементарной ячейки  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  с  $y = 0.7, 0.8$ , уточненные из рентгенографических данных по методу Ритвелда, приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.7$  и  $0.8$ )

$y$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
0.7	3.825(1)	12.577(1)	184.05(2)	7.83	5.66
0.8	3.816(1)	12.596(1)	183.38(2)	7.24	5.07

В качестве примера в таблице 4.5 представлены координаты атомов оксида  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ , уточненные методом Ритвелда из рентгеновских данных.

Таблица 4.5 – Координаты атомов в элементарной ячейке  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $I4/mmm$ ), уточненные по методу Ритвелда

Sm/Sr – (0, 0, z); Fe – (0, 0, 0); O1 – (0, 0.5, 0); O2 – (0, 0, z)			
атом	$x$	$y$	$z$
Sr/Sm	0.00000	0.00000	0.35775
O2	0.00000	0.00000	0.16810
$R_{Br} = 5.69\%; R_f = 4.81\%$			

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

Для установления возможности образования замещенных ферритов  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  были синтезированы образцы с  $z = 0.3; 0.6; 1.0; 1.25; 1.5; 1.7; 1.8; 1.9; 2.0; 2.1; 2.2$  (№ 26-37 в таблице 4.1).

Согласно результатам РФА однофазные сложные оксиды  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  образуются в интервале составов  $0 \leq z \leq 0.3$  и при  $z = 1.8$ . Дифрактограммы твердых растворов  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0 - 0.3$ ), подобно незамещенному ферриту стронция  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Структура  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  была описана в рамках тетрагональной сингонии, (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ), что согласуется с данными [113], полученными для  $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

На рисунке 4.7 представлена рентгенограмма оксида  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

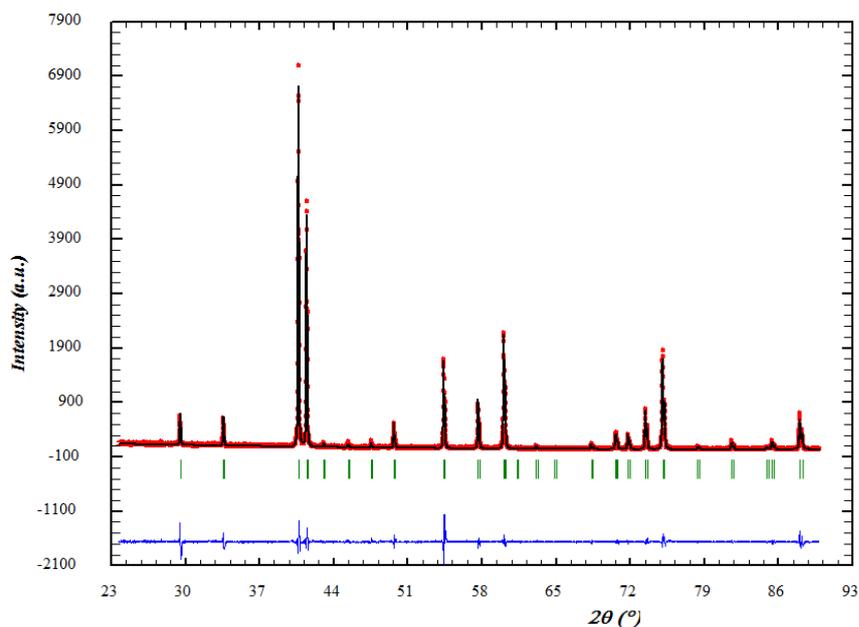


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда

Параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов состава  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , уточненные из рентгенографических данных по методу Ритвелда, приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры и объем элементарных ячеек сложных оксидов  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $z = 1.8$ ), уточненные из рентгенографических данных по методу Ритвелда

$z$	пр. гр.	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , (Å) <sup>3</sup>	$R_{Br}$ , %	$R_f$ , %
0	$I4/mmm$	3.866(1)	20.152(1)	301.25(2)	2.52	1.95
0.3		3.869(1)	20.08(1)	300.57(2)	0.95	1.23
1.8	$P4_2/mnm$	5.497(1)	20.042(1)	605.53(2)	4.89	3.78

Структурные параметры для сложного оксида  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , рассчитанные из рентгенографических данных по методу Ритвелда представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Координаты атомов элементарной ячейки  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ )

атом	$x$	$y$	$z$
Sm/Sr	0.233(3)	0.233(3)	0.183(2)
Sr	0.242(1)	0.242(1)	0
Fe	0.244(1)	0.244(1)	0.403(2)
O1	0	0.5	0.403(2)
O2	0.303(3)	0.303(3)	0.292(1)

Продолжение таблицы 4.7

O3	0	0	0.090(2)
O4	0	0	0.378(2)
O5	0.290(4)	0.719(4)	0
$R_{Br} = 5.56\%; R_p = 6.66\%$			

Модель кристаллической структуры  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , построенная при помощи программного пакета *Diamond 3.2*, представлена на рисунке 4.8.

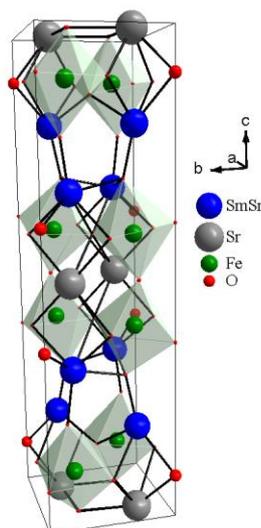


Рисунок 4.8 – Кристаллическая структура  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , построенная с помощью программного пакета *Diamond 3.2*

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{4-r}\text{Sm}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

В литературе существует информация о возможности образования сложных оксидов, принадлежащих семейству Раддлсдена-Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  с  $n = 3$  состава  $\text{Sr}_3\text{LnFe}_3\text{O}_{10-\delta}$  [116-119], однако отмечалось, что они не получают однофазными и содержат примесные фазы  $(\text{Ln},\text{Sr})\text{FeO}_3$  и  $(\text{Ln},\text{Sr})_2\text{FeO}_4$ . Для проверки возможности образования оксидов гомологической серии Раддлсдена-Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  с  $n = 3$  были приготовлены образцы, соответствующие общей формуле  $\text{Sr}_{4-r}\text{Sm}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  с  $r = 0.9; 1.0; 1.1; 1.2$  (№ 38-41 в таблице 4.1). По результатам РФА было установлено образование единственного однофазного сложного оксида состава  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , кристаллизующегося в тетрагональной ячейке пространственной группы  $I4/mmm$  с параметрами  $a = 3.850(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.060(1) \text{ \AA}$  и  $V = 415.92(3) \text{ \AA}^3$  (рисунок 4.9).

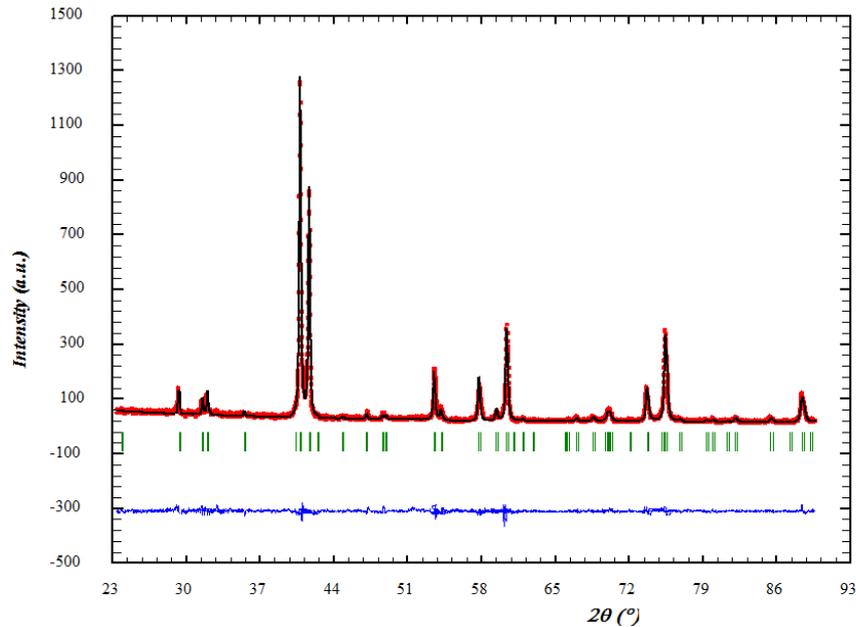


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда

Во всех остальных образцах после отжига при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 240 ч были обнаружены примесные фазы, соответствующие ближайшим соседям, на фазовой диаграмме.

Диаграмма состояния четверной системы (Sm-Sr-Fe-O) при фиксированной температуре и парциальном давлении кислорода может быть изображена в виде тетраэдра. Использование сечений для получения более наглядного изображения на плоскости является эффективным в случае, когда элементы, образующие систему, в используемых условиях при различном фазовом составе, сохраняют неизменные степени окисления. В нашем случае, когда степень окисления железа может существенно различаться в сосуществующих оксидах, чаще всего подобные системы изображают в виде плоского треугольника, являющегося проекцией тетраэдра (Sm-Sr-Fe-O) на треугольную грань, вершины которой представляют собой металлические компоненты (Sm-Sr-Fe). Тогда составы образцов выражают через мольную долю

металлических компонентов ( $\xi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Sm} + n_{Sr} + n_{Fe}}$ ), а вершины треугольника соответствуют

простым оксидам  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3$ , SrO и  $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Следует иметь в виду, что расчет состава по кислороду в конденсированных фазах по такой проекции невозможен, однако, главным удобством является возможность представить все фазы, существующие при данных фиксированных условиях, независимо от степени окисления  $3d$ -переходного металла. Для простоты изложения здесь и далее мы будем называть такие проекции изобарно-изотермическими диаграммами соответствующих равновесно существующих оксидных систем.

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3$ -SrO- $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе была разделена на 24 фазовых поля (рисунок 4.10). Состав фазовых полей представлен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Состав фазовых полей диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1100°C на воздухе

№	Состав областей
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
2	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$
3	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$
4	$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.85 \leq x \leq 1.0)$
5	$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{Sr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$
6	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}, \text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.05 \leq x \leq 0.50)$
7	$\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{SrFeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$
8	$\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.85 \leq x \leq 1.0)$
9	$\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$
10	$\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$
11	$\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$
12	$\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}, \text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$
13	$\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}, \text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.05 \leq x \leq 0.50)$
14	$\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}, \text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sm}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$
15	$\text{Sm}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{SrFeO}_{3-\delta}$
16	$\text{SrFeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta} (0 \leq z \leq 0.3)$
17	$\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}, \text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}, \text{Sm}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$
18	$\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta} (0.7 \leq y \leq 0.8)$
19	$\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$
20	$\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{SrO}_{4\pm\delta}, \text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$
21	$\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta} (0.7 \leq y \leq 0.8), \text{Sm}_2\text{SrO}_{4\pm\delta}$
22	$\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}, \text{SrO}, \text{Sm}_2\text{SrO}_{4\pm\delta}$
23	$\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{SrO}, \text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$
24	$\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta} (0 \leq z \leq 0.3), \text{SrO}$

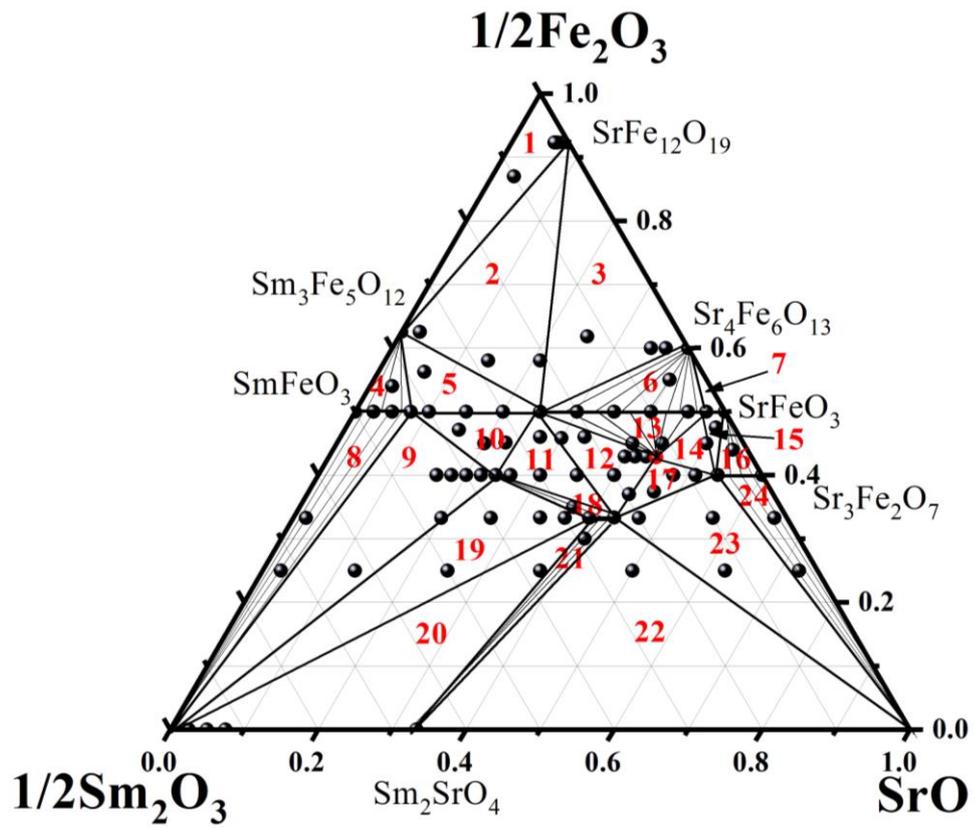


Рисунок 4.10 – Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при 1100°C на воздухе

#### 4.2 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$

Фазовые равновесия в системе  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  изучали при  $p_{\text{O}_2}=0.21$  атм и  $1100^\circ\text{C}$ . По глицерин-нитратной технологии (раздел 3.1) были приготовлены 84 образца, составы которых представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Составы образцов, выраженные в мольных долях по металлическим компонентам  $\xi_{\text{Me}}=n_{\text{Me}}/(n_{\text{Gd}}+n_{\text{Sr}}+n_{\text{Fe}})$ , для исследования фазовых равновесий

№	$n_{\text{Sr}}$	$n_{\text{Fe}}$	$n_{\text{Gd}}$	№	$n_{\text{Sr}}$	$n_{\text{Fe}}$	$n_{\text{Gd}}$	№	$n_{\text{Sr}}$	$n_{\text{Fe}}$	$n_{\text{Gd}}$
1	0	0.5	0.5	29	0.24	0.4	0.36	57	0.12	0.46	0.42
2	0.5	0.5	0	30	0.26	0.4	0.34	58	0.21	0.46	0.33
3	0.4	0.5	0.1	31	0.52	0.4	0.08	59	0.22	0.46	0.32
4	0.3	0.5	0.2	32	0.5	0.4	0.1	60	0.44	0.47	0.09
5	0.2	0.5	0.3	33	0.36	0.4	0.24	61	0.45	0.47	0.08
6	0.1	0.5	0.4	34	0.44	0.4	0.16	62	0.39	0.48	0.13
7	0.35	0.5	0.15	35	0.371	0.429	0.2	63	0.11	0.55	0.34
8	0.15	0.5	0.35	36	0.385	0.429	0.186	64	0.03	0.55	0.42
9	0.45	0.5	0.05	37	0.4	0.429	0.171	65	0.42	0.55	0.03
10	0.05	0.5	0.45	38	0.414	0.429	0.157	66	0.42	0.55	0.03
11	0.325	0.5	0.175	39	0.429	0.429	0.142	67	0.27	0.57	0.16
12	0.125	0.5	0.375	40	0.471	0.429	0.1	68	0.333	0	0.667
13	0.475	0.5	0.025	41	0.443	0.429	0.129	69	0.077	0.923	0
14	0.133	0.333	0.534	42	0.457	0.429	0.114	70	0.025	0	0.975
15	0.267	0.333	0.4	43	0.5	0.2	0.3	71	0.05	0	0.95
16	0.3	0.333	0.367	44	0.74	0.2	0.06	72	0.0125	0.625	0.3625
17	0.333	0.333	0.334	45	0.6	0.2	0.2	73	0	0.625	0.375
18	0.367	0.333	0.3	46	0.74	0.2	0.06	74	0.035	0.925	0.04
19	0.383	0.333	0.284	47	0.4	0.6	0	75	0.16	0.72	0.12
20	0.4	0.333	0.267	48	0.36	0.6	0.04	76	0.125	0.625	0.25
21	0.534	0.333	0.133	49	0.3	0.25	0.45	77	0.0625	0.625	0.3125
22	0.65	0.33	0.02	50	0.325	0.25	0.425	78	0.1875	0.625	0.1875
23	0.6	0.4	0	51	0.68	0.29	0.03	79	0.25	0.625	0.125
24	0.54	0.4	0.06	52	0.57	0.43	0	80	0.3125	0.625	0.0625
25	0.2	0.4	0.4	53	0.49	0.44	0.07	81	0.035	0.925	0.04
26	0.08	0.4	0.52	54	0.44	0.45	0.11	82	0.16	0.72	0.12
27	0.28	0.4	0.32	55	0.12	0.46	0.42	83	0.499	0.446	0.055
28	0.22	0.4	0.38	56	0.21	0.46	0.33	84	0.54	0.445	0.015

В квазибинарной системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в изучаемых условиях подтверждено образование двух сложных оксидов:  $\text{GdFeO}_{3.8}$  и  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , что согласуется с литературными данными [6 – 10, 12, 14, 22, 23].

Феррит гадолия  $GdFeO_{3-\delta}$  имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $Pbnm$ , рисунок 4.13 *a*) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.348(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.602(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.665(1) \text{ \AA}$  (рисунок 4.11 *a*).

Феррогранат гадолия  $Gd_3Fe_5O_{12}$  имеет кубическую структуру (пр. гр.  $Ia3d$ ) с параметром  $a = 12.468(1) \text{ \AA}$ . На рисунке 4.11 *b* представлена рентгенограмма сложного оксида  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , обработанная по методу Ритвелда.

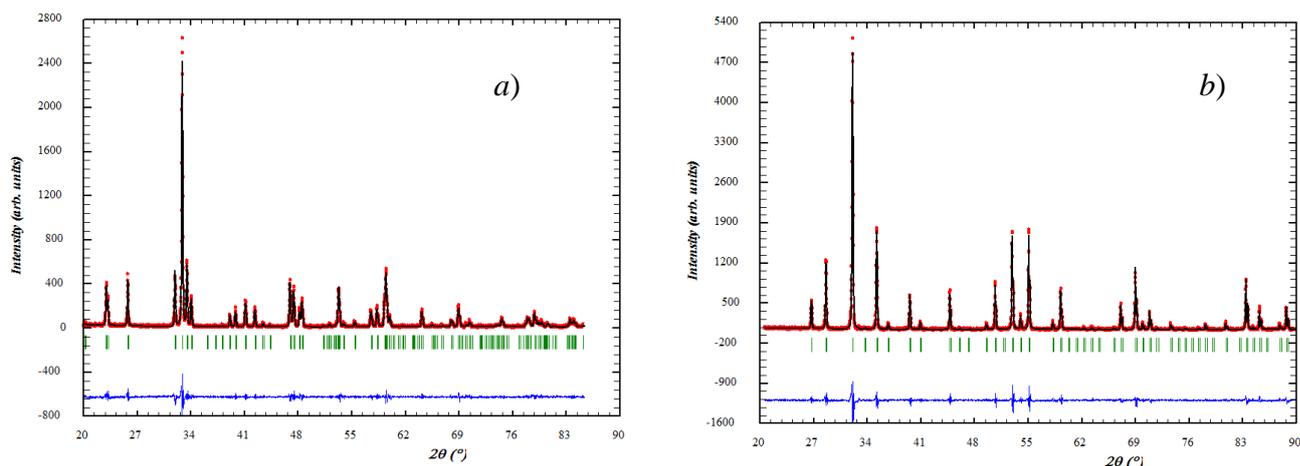


Рисунок 4.11 – Рентгеновские данные для  $GdFeO_{3-\delta}$  (*a*) и  $Gd_3Fe_5O_{12}$  (*b*), обработанные по методу Ритвелда

В квазибинарной системе  $Gd_2O_3$ -SrO подтверждено существование единственного соединения состава  $Gd_2SrO_4$ . По данным РФА образец имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $Pnma$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a=10.126(1) \text{ \AA}$ ,  $b=12.055(1) \text{ \AA}$  и  $c=3.473(1) \text{ \AA}$  (рисунок 4.12).

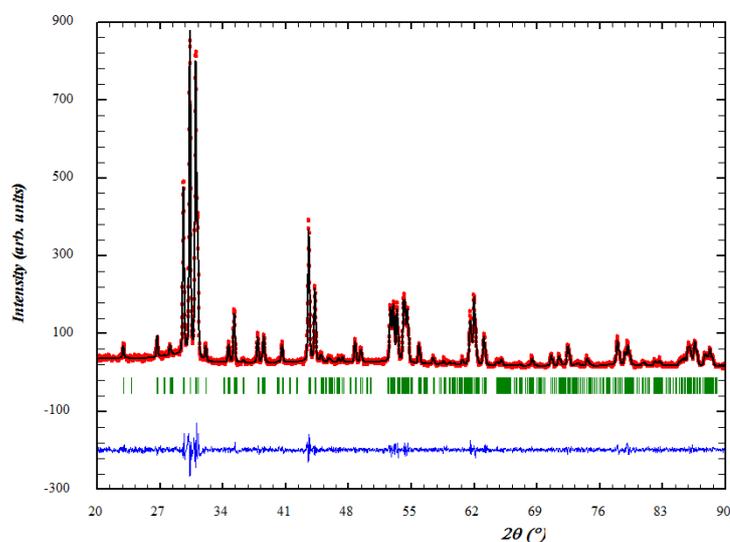


Рисунок 4.12 – Рентгеновские данные для  $Gd_2SrO_4$ , обработанные по методу Ритвелда

По результатам РФА в системе  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ , аналогично  $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ , при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе установлено образование четырех типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ .

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Образцы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.35; 0.4; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 1.0$  (№ 1-13 в таблице 4.9) были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Согласно данным рентгенофазового анализа сложные оксиды  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  образуются в интервалах составов  $0.05 \leq x \leq 0.30$  и  $0.80 \leq x \leq 1.00$ .

Установлено, что твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.05 - 0.30$  и  $0.8 - 1.0$  обладают кубической (пр.гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и орторомбической (пр. гр.  $Pbnm$ ) структурами, соответственно (рисунок 4.13).

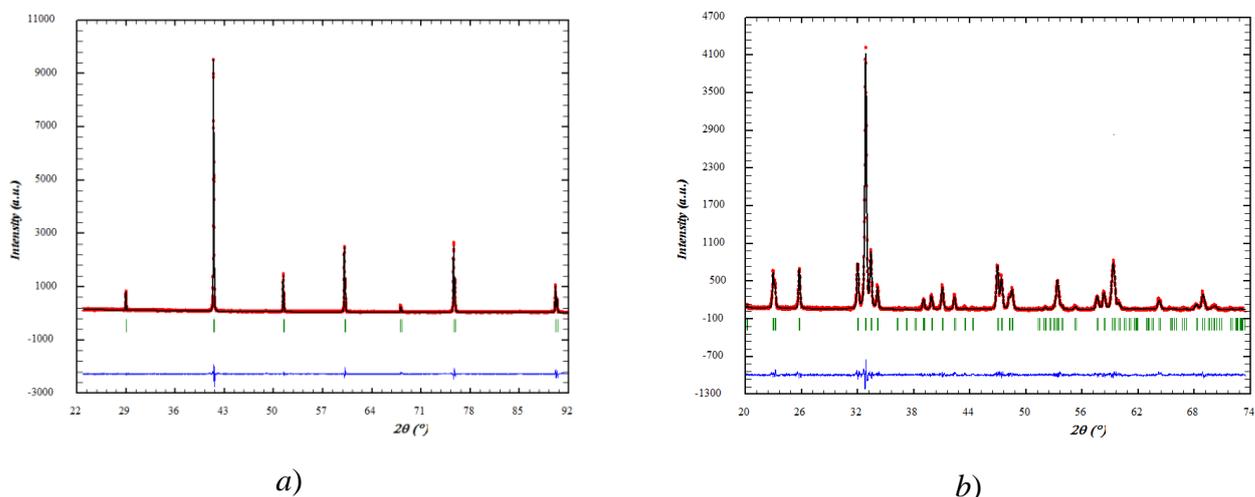


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.3$  (a) и  $x=0.8$  (b), обработанные по методу Ритвелда

Из рентгеновских данных по методу Ритвелда были уточнены параметры элементарных ячеек всех однофазных образцов (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Параметры и объем элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , ( $0.1 \leq x \leq 0.3$  и  $0.8 \leq x \leq 1$ )

$x$	структура	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
0.1	кубическая пр. гр. $Pm\bar{3}m$	3.871(1)			58.00(3)	2.02	1.30
0.2		3.866(1)			57.80(3)	2.14	1.62
0.3		3.868(1)			57.87(2)	1.55	0.92

Продолжение таблицы 4.10							
0.8	орторомбическая пр. гр. <i>Pbnm</i>	5.361(1)	5.589(1)	7.672(1)	229.6(4)	0.51	0.54
0.9		5.377(1)	5.562(1)	7.678(1)	229.8(2)	0.49	0.58
1.0		5.348(1)	5.602(1)	7.665(1)	229.6(1)	1.56	2.02

Твердые растворы  $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$

С целью проверки возможности образования твердых растворов  $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$  на воздухе при 1100°C были приготовлены образцы, соответствующих составов с  $y = 0.4; 0.8; 0.85; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.6$  (№ 14-21 в таблице 4.9). По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются при  $y = 0.75-0.80$ .

На рисунке 4.14 представлена рентгенограмма  $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

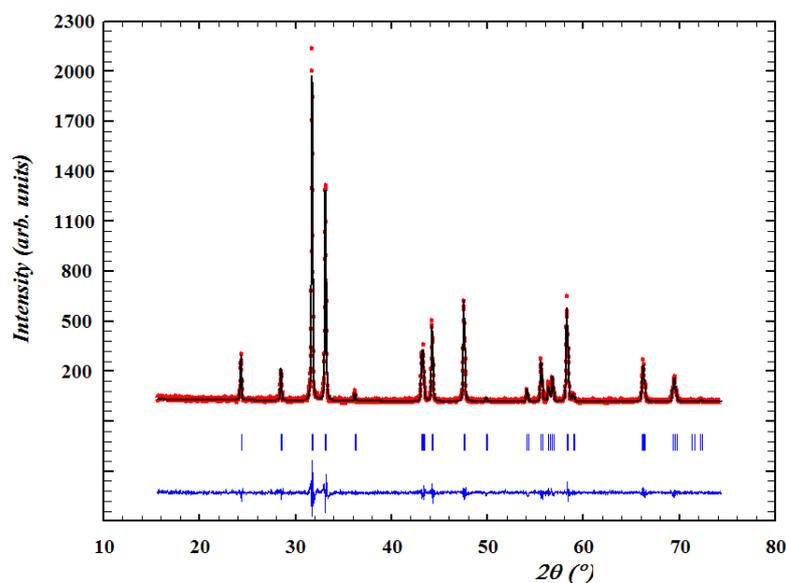


Рисунок 4.14 – Рентгеновские данные для  $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда

Параметры элементарной ячейки  $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$  с  $y = 0.75, 0.80$ , уточненные по методу Ритвелда из рентгенографических данных, приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов  $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$  ( $y = 0.75, 0.80$ )

$y$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
0.75	3.817(1)	12.546(1)	182.813(2)	2.25	1.82
0.80	3.822(1)	12.523(1)	182.964(2)	1.03	1.04

Твердые растворы  $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$

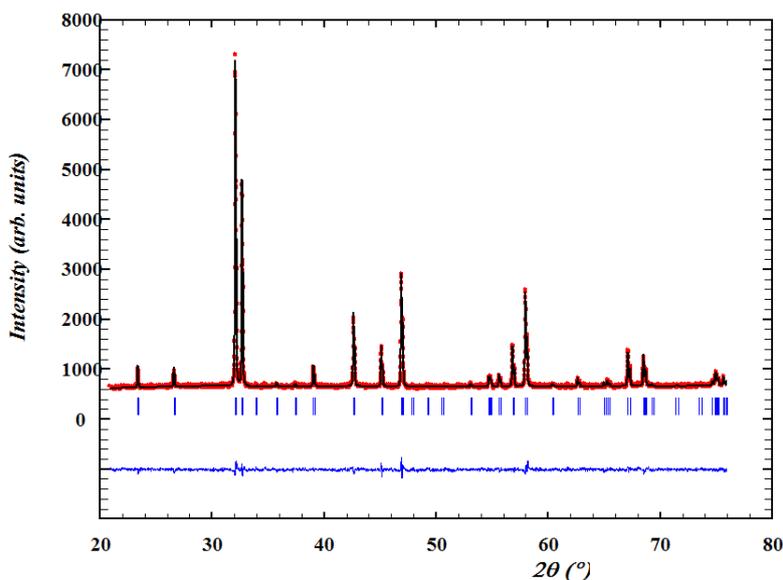
Образцы с общей формулой  $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$  с  $z = 0; 0.3; 0.4; 0.5; 0.8; 1.2; 1.6; 1.7; 1.8; 1.9; 2.0; 2.6$  (№ 23 - 34 в таблице 4.9) были приготовлены по глицерин-нитратной технологии.

Установлено, что сложные оксиды  $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$ , принадлежащие к гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера, образуются при  $z = 0 - 0.3$  и  $z = 1.9$ . Кристаллическая структура оксидов с  $0 \leq z \leq 0.3$  и  $z = 1.9$  была описана в рамках тетрагональной ячейки пространственных групп  $I4/mmm$  и  $P4_2/mnm$ , соответственно.

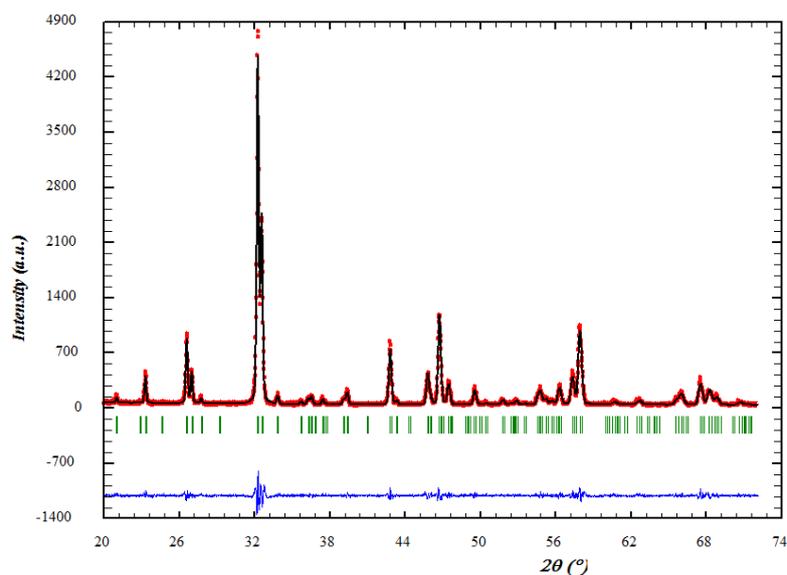
На рисунке 4.15 представлены рентгенограммы образцов  $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_2O_{7-\delta}$  (a) и  $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$  (b), обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Параметры элементарной ячейки однофазных оксидов  $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$ , уточненные по методу Ритвелда из рентгенографических данных, приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Параметры элементарных ячеек сложных оксидов  $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $z = 0 - 0.3$  и  $z = 1.9$ )

Состав	пр. гр.	$a$ , Å	$c$ , Å	$R_{Br}$ , %	$R_f$ , %
$Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$	$I4/mmm$	3.866(1)	20.152(1)	2.52	1.95
$Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_2O_{7-\delta}$		3.870(1)	20.076(1)	1.94	2.63
$Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$	$P4_2/mnm$	5.493(1)	19.821(1)	0.64	0.72



a)



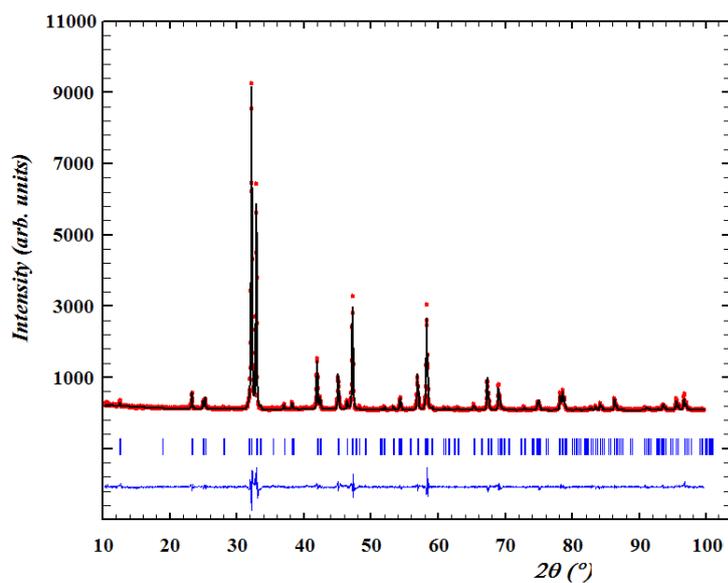
b)

Рисунок 4.15 – Рентгеновские данные для  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) и  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (b), обработанные по методу Ритвелда

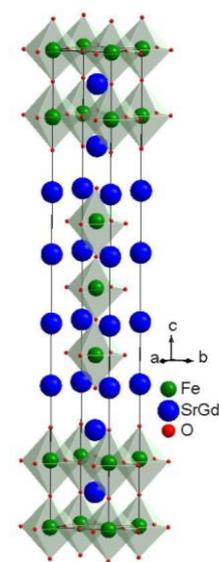
#### Твердые растворы $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

Отжигом образцов, соответствующих составам  $\text{Sr}_{3-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_4\text{O}_{10-\delta}$  с  $r = 0.7; 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.3; 1.4$  (№ 35 - 42 в таблице 4.9), полученных по глицерин-нитратной технологии, показано, что при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе образуется единственный оксид с  $r = 0.8$ .

$\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной ячейке пространственной группы  $I4/mmm$  с параметрами  $a = 3.846(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.131(1) \text{ \AA}$  и  $V = 416.17(3) \text{ \AA}^3$  (рисунок 4.16).



a)



b)

Рисунок 4.16 – Рентгеновские данные (a) и модель кристаллической структуры (b) для  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе была разделена на 24 фазовых поля (рисунок 4.17). Составы фазовых полей представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Состав фазовых полей диаграммы состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе

№	Состав областей
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
2	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$
3	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$
4	$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.8 \leq x \leq 1.0)$
5	$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, \text{Sr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$
6	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}, \text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.05 \leq x \leq 0.30)$
7	$\text{SrFeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$
8	$\text{GdFeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Gd}_2\text{O}_3$
9	$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.8 \leq x \leq 1.0), \text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$
10	$\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$
11	$\text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4-\delta}$
12	$\text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4\pm\delta}, \text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$
13	$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta} (0.05 \leq x \leq 0.30), \text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$
14	$\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}, \text{Sr}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$
15	$\text{SrFeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$
16	$\text{SrFeO}_{3-\delta}, \text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta} (0 \leq z \leq 0.3)$
17	$\text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4-\delta}, \text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$
18	$\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}, \text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$
19	$\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta} (0.75 \leq y \leq 0.80), \text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$
20	$\text{Gd}_2\text{SrO}_{4\pm\delta}, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$
21	$\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta} (0.75 \leq y \leq 0.80), \text{Gd}_2\text{SrO}_{4\pm\delta}$

22	$Gd_2SrO_{4\pm\delta}$ , $SrO$ , $Sr_{1.25}Gd_{0.75}FeO_{4-\delta}$
23	$SrO$ , $Sr_{1.25}Gd_{0.75}FeO_{4-\delta}$ , $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_2O_{7-\delta}$
24	$SrO$ , $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$ ( $0 \leq z \leq 0.3$ )

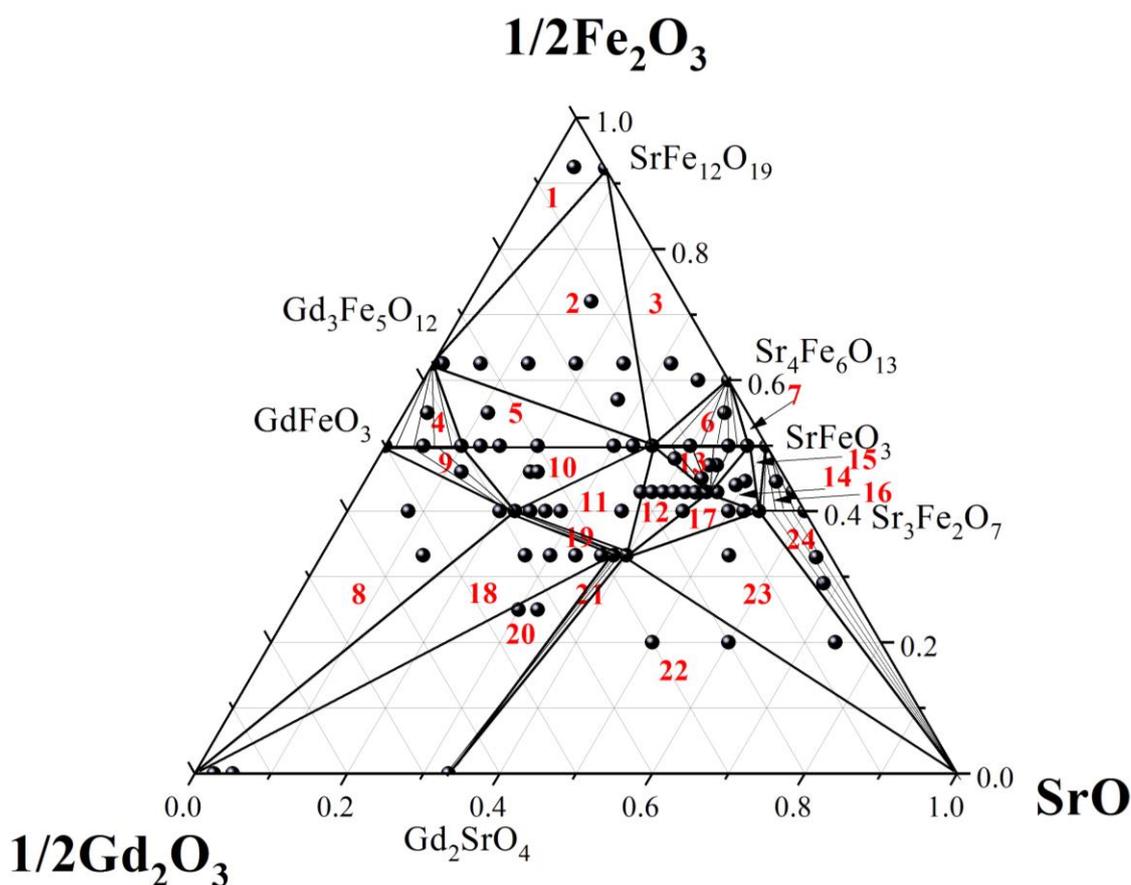


Рисунок 4.17 – Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} Gd_2O_3$ - $SrO$ - $\frac{1}{2} Fe_2O_3$  при  $1100^\circ C$  на воздухе

### 4.3 Кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах

#### $\frac{1}{2} Ln_2O_3$ - $SrO$ - $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ ( $Ln = Gd, Sm$ ) на воздухе

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  на воздухе изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА), как функцию температуры (в интервале  $25 - 1100^\circ C$ ).

Величину относительной кислородной нестехиометрии  $\Delta\delta$  рассчитывали по формуле (3.4). В качестве начальных условий были выбраны  $T = 25^\circ C$  и  $p_{O_2} = 0.21$  атм, т. е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу в условиях, использованных в настоящей работе.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом полного восстановления образца в потоке водорода непосредственно в ТГ установке и расчетами по

результатам йодометрического титрования, описанных в разделах 3.5. и 3.6 соответственно. Образцы для йодометрического титрования были медленно охлаждены до комнатной температуры. Значения кислородной нестехиометрии и средней степени окисления железа ( $n_{\text{Fe}}$ ) для твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Содержание кислорода и средняя степень окисления железа в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd) при 25 и 1100°C

Ln	x	T=25°C		T=1100°C		метод
		3- $\delta$	$n_{\text{Fe}}$	3- $\delta$	$n_{\text{Fe}}$	
	0	2.79(1)	3.58(4)	2.58(1)	3.16(1)	ТГ
		2.79(4)				йодометрическое титрование
Sm	0.1	2.85(1)	3.60(1)	2.63(1)	3.16(1)	ТГ
		2.83(4)	3.64(4)	2.61(4)	3.12(4)	йодометрическое титрование
	0.2	2.86(4)	3.52(4)	2.68(4)	3.16(4)	
	0.3	2.90(4)	3.50(4)	2.71(4)	3.12(5)	
	0.4	2.93(4)	3.46(4)	2.78(4)	3.16(4)	
	0.5	2.95(4)	3.40(4)	2.78(4)	3.06(4)	
Gd	0.1	2.81(4)	3.52(4)	2.58(4)	3.06(4)	
	0.2	2.8(4)	3.40(4)	2.60(4)	3.00(4)	
	0.3	2.79(4)	3.28(4)	2.61(4)	2.92(4)	

В недопированном феррите стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  большой дефицит кислорода за счет образования вакансий ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) приводит к тому, что практически половина ионов железа при комнатной температуре (или 85% при 1100°C) находится в устойчивом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Гетеровалентное замещение  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$  способствует переходу  $\text{Fe}^{4+}$  в более устойчивое состояние  $\text{Fe}^{3+}$ , а если трактовать ионы РЗЭ, как положительно заряженные дефекты  $\text{Ln}_{\text{Sr}}^{\bullet}$ , то их появление может препятствовать образованию вакансий кислорода ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ). На рисунке 4.18 представлена концентрационная зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов железа в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0.21$  атм).

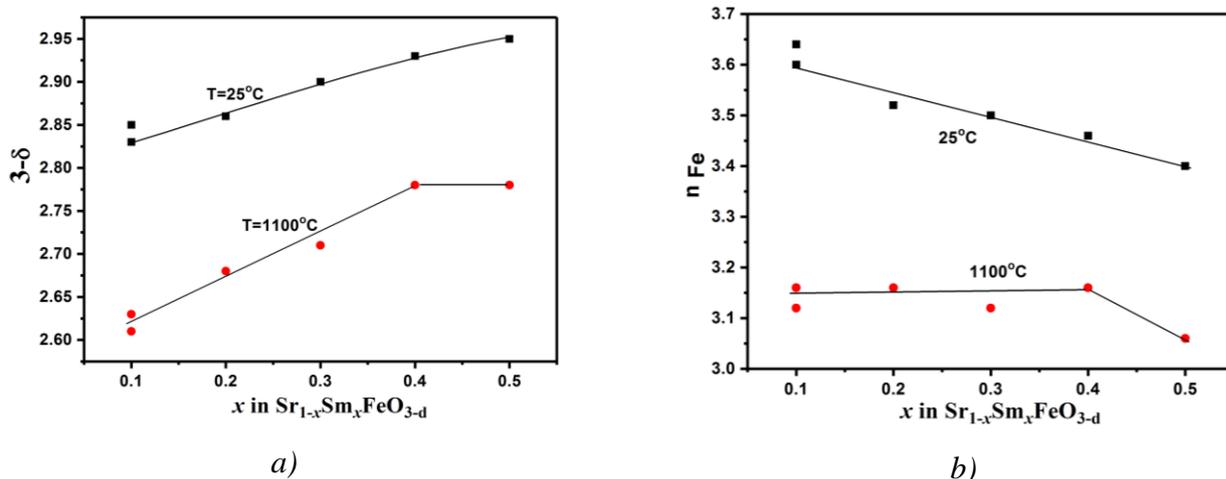
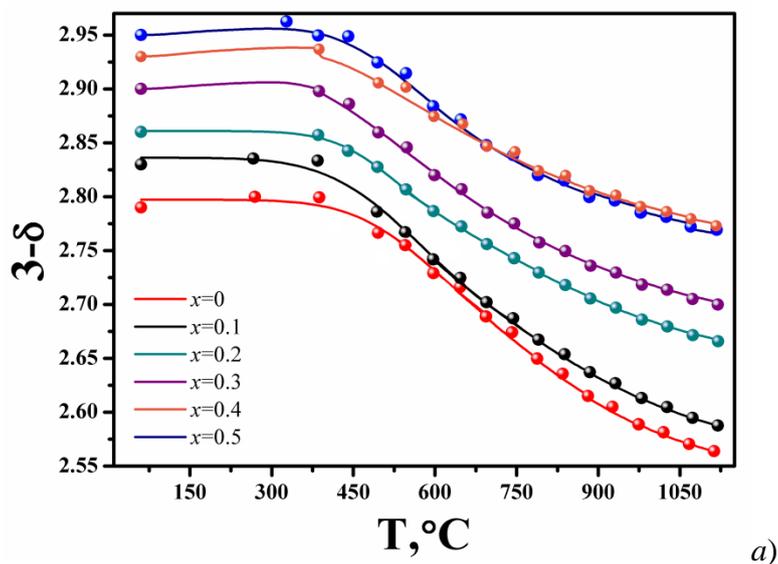


Рисунок 4.18 – Зависимость содержания кислорода (a) и средней степени окисления ионов железа (b) в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-d}$  от состава ( $p_{\text{O}_2}=0.21$  атм)

Взяв за точку отсчета результаты восстановления сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-d}$  водородом и йодометрического титрования, из экспериментальных данных термогравиметрии были рассчитаны абсолютные значения  $\delta$  для всех твердых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе. На рисунках 4.19 (a, b) приведены изобарические зависимости содержания кислорода для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-d}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ).



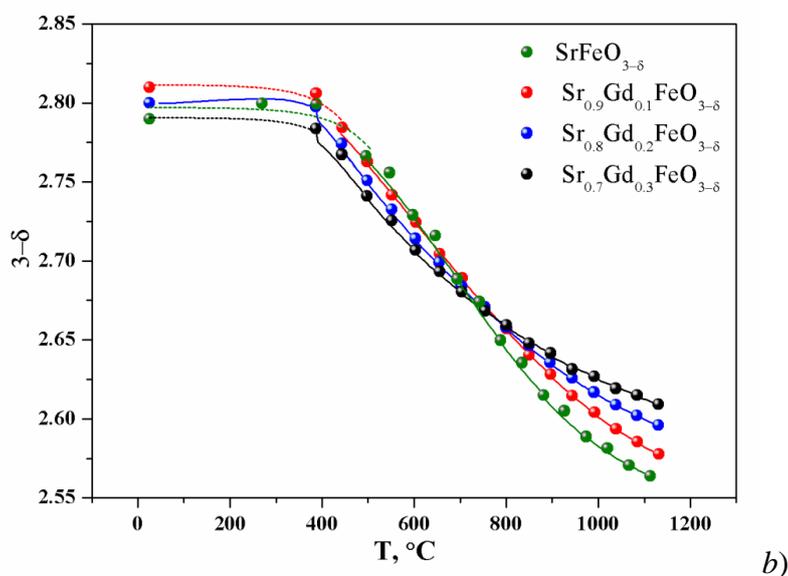


Рисунок 4.19 – Зависимость содержания кислорода от температуры для образцов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ , где  $Ln = Sm(a)$  и  $Gd (b)$ . Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость нагрева и охлаждения  $2^\circ/\text{мин}$ ), точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 10 часов)

Из рисунка 4.18 видно, что при комнатной температуре кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) и средняя степень окисления железа ( $n_{Fe}$ ) уменьшаются при увеличении содержания лантаноида практически линейно. Иными словами, при гетеровалентном замещении стронция самарием компенсация заряда при комнатной температуре происходит в равной мере как за счет изменения содержания кислорода, так и за счет изменения степени окисления ионов железа ( $Sr_{1-x}Sm_xFe_{1-x-2\delta}^{4+}Fe_{x+2\delta}^{3+}O_{3-\delta}$ ) во всем интервале составов. При  $1100^\circ\text{C}$  ситуация несколько иная. В интервале составов ( $0.1 < x < 0.4$ ) компенсация заряда реализуется в основном за счет увеличения содержания кислорода при практически неизменной средней степени окисления ионов железа ( $\approx 15\% Fe^{4+}$ ), тогда как при приближении к насыщению твердого раствора самарием  $x = 0.4 - 0.5$  содержание кислорода практически не изменяется, но уменьшается средняя степень окисления железа, приближаясь к значению  $3+$ . Можно предположить, что граница области гомогенности  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  с кубической структурой при  $x=0.5$  соответствует ситуации, когда все ионы железа перешли в состояние  $Fe^{3+}$  и дальнейшее увеличение содержания самария (при соизмеримом содержании стронция и достигнутом содержании кислорода) становится кристаллографически и термодинамически невыгодным. Введение дополнительных количеств самария в систему при сохранении соотношения  $(n_{Sm}+n_{Sr})/n_{Fe}=1$  приводит к образованию двухфазной смеси граничных твердых растворов –  $Sr_{0.5}Sm_{0.5}FeO_{3-\delta}$  с кубической структурой и  $Sr_{0.15}Sm_{0.85}FeO_{3-\delta}$  с орторомбической структурой.

Поведение Gd-содержащих оксидов, в целом, аналогично системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , хотя и несколько отличается. Введение гадолиния и при комнатной, и при высокой температуре, оказывает гораздо меньшее влияние на изменение содержания кислорода, а компенсация заряда в большей степени происходит за счет уменьшения средней степени окисления железа (таблица 4.14). При этом степень окисления железа  $3^+$  достигается быстрее, а область гомогенности при  $1100^\circ\text{C}$  сужается до  $x=0.3$ .

Заметное изменение содержания кислорода в оксидах с температурой на воздухе начинается с  $400^\circ\text{C}$  (рисунок 4.19). Доля выделяющегося из решетки кислорода при нагревании сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  уменьшается при увеличении содержания лантаноида, что объясняется большей энергией связи  $\text{Ln} - \text{O}$  по сравнению с энергией связи  $\text{Sr} - \text{O}$  (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Энергия связи  $\text{Me}-\text{O}$  [128]

связь	Sr – O	Sm – O	Gd – O
$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	454	619	599

На рисунке 4.20 представлены зависимости средней степени окисления железа в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе.

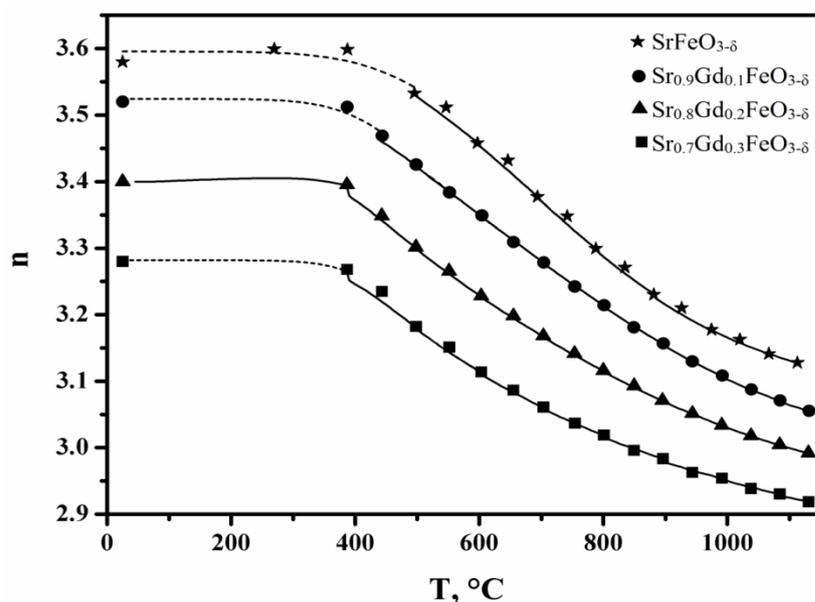


Рисунок 4.20 – Зависимость средней степени окисления железа в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  от температуры

Видно, что средняя степень окисления железа в  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  монотонно уменьшается при увеличении температуры (при  $T > 400^\circ C$ ) и концентрации гадолиния.

На рисунке 4.21 для сравнения приведены зависимости содержания кислорода в сложных оксидах  $Sr_{0.8}Ln_{0.2}FeO_{3-\delta}$  ( $Ln = Sm, Gd$ ).

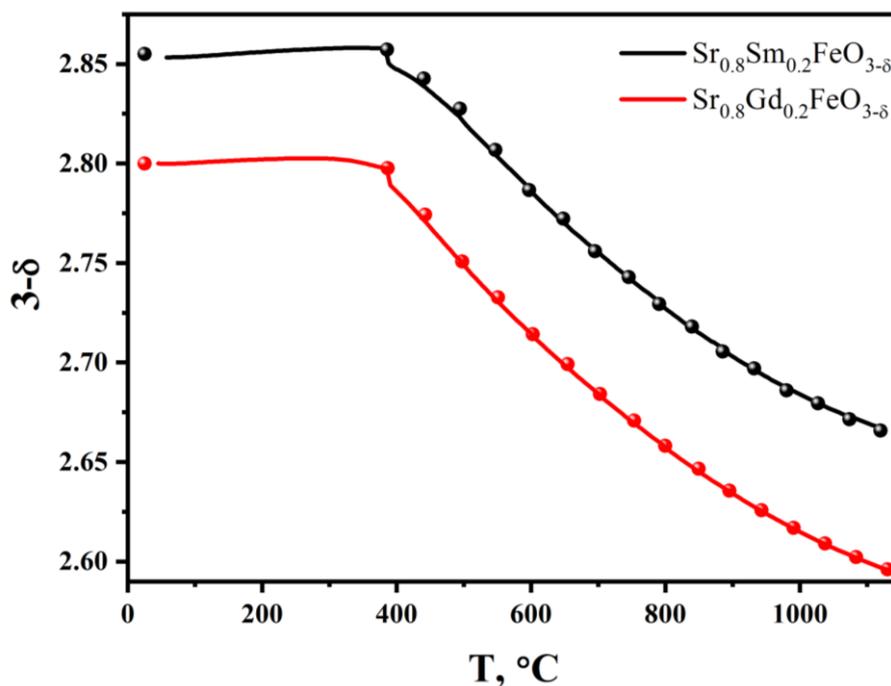


Рисунок 4.21 – Температурная зависимость содержания кислорода для  $Sr_{0.8}Ln_{0.2}FeO_{3-\delta}$

Содержание кислорода для образцов, замещенных гадолинием, меньше, по сравнению с самариевыми, во всем исследуемом температурном интервале. Это типичная зависимость содержания кислорода в рядах родственных фаз различных РЗЭ и связано с большей энергией связи Sm-O, по сравнению с Gd-O (таблица 4.15).

Содержание кислорода и средняя степень окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ ) в оксидах, принадлежащих гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  с  $n=1$   $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$  при  $25^\circ C$ , определенное йодометрическим титрованием и гравиметрическим методом, пересчитанное для  $25^\circ C$ , представлено в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Содержание кислорода и средняя степень окисления железа ( $n_{Fe}$ ) в  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$  при  $25^\circ C$

Состав	Содержание кислорода	$n_{Fe}$	метод
$Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_{4-\delta}$	$3.94 \pm 0.04$	3.08	йодометрическое титрование
$Sr_{1.3}Gd_{0.7}FeO_{4-\delta}$	$3.97 \pm 0.04$	3.24	

Продолжение таблицы 4.16			
$\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$	$3.88 \pm 0.04$	2.96	йодометрическое титрование
	$3.90 \pm 0.01$	3.00	ТГ

Даже небольшое увеличение степени замещения ( $y$ ) в  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  приводит к уменьшению содержания кислорода и, как следствие, к понижению средней степени окисления железа до +3. Последующее введение допанта не приводит к образованию однофазного соединения, так как понижение средней степени окисления ниже +3 в условиях воздуха термодинамически невыгодно для железа, и образование большого дефицита кислорода не характерно для структуры типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Значения содержания кислорода и средняя степень окисления ионов железа для следующего гомолога ряда Раддлесдена-Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  с  $n=2$   $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) приведены в таблице 4.17. Замещение стронция на РЗЭ со стороны  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  происходит в равной степени для  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$  в интервале  $0 \leq z \leq 0.3$  однако компенсация заряда при замещении, по крайней мере при  $25^\circ\text{C}$ , происходит не одинаково. Если допантом является  $\text{Sm}$ , гетеровалентное замещение компенсируется как уменьшением степени окисления железа, так и увеличением содержания кислорода. При использовании в качестве допанта  $\text{Gd}$  средняя степень окисления железа практически не изменяется, а избыточный положительный заряд катионов компенсируется только увеличением содержания кислорода.

Таблица 4.17 – Содержание кислорода и средняя степень окисления железа ( $n_{\text{Fe}}$ ) в  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  при  $25^\circ\text{C}$

Состав	Содержание кислорода	$n_{\text{Fe}}$	метод
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$6.51 \pm 0.04$	3.51	йодометрическое титрование
$\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$6.57 \pm 0.04$	3.42	
	$6.57 \pm 0.01$	3.42	ТГ
$\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$6.69 \pm 0.04$	3.54	йодометрическое титрование
	$6.65 \pm 0.01$	3.50	ТГ
$\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$6.96 \pm 0.04$	3.06	йодометрическое титрование
	$6.85 \pm 0.01$	2.95	ТГ

Продолжение таблицы 4.17			
$\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$6.96 \pm 0.04$	3.01	йодометрическое титрование

На рисунке 4.22 представлена зависимость содержания кислорода в  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры на воздухе, полученная методом термогравиметрического анализа.

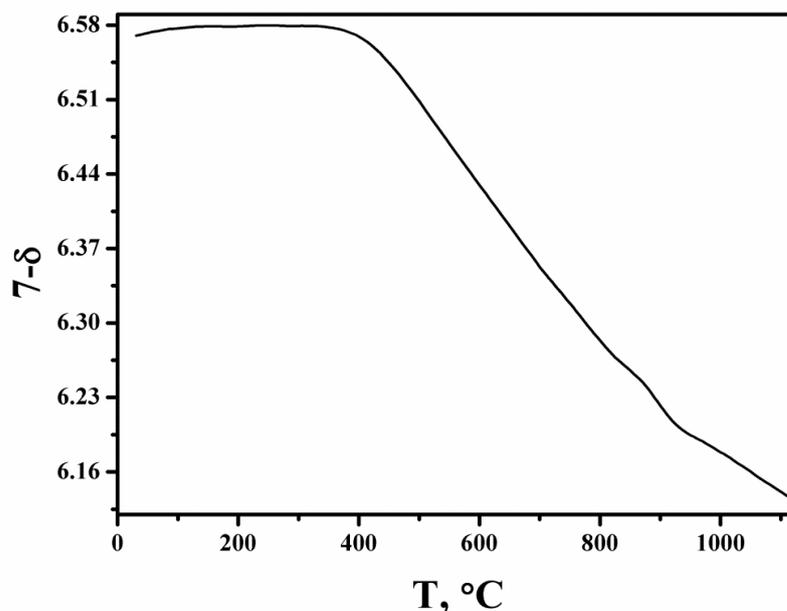


Рисунок 4.22 – Зависимость содержания кислорода в  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  в зависимости от температуры на воздухе

Изгиб на зависимости содержания кислорода при температуре около  $450^\circ\text{C}$  связан с началом выхода кислорода из структуры оксида. Содержание кислорода при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе в  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  составляет  $6.14 \pm 0.01$ , средняя степень окисления железа 2.99.

Оксиды этого же ряда Раддлесдена-Поппера ( $n=2$ ), но из области среднего содержания РЗЭ ( $z = 1.8-1.9$ ) характеризуются средней степенью окисления железа близкой к  $3+$ . Экспериментально зафиксированные по данным ТГА потери кислорода в  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  при изменении температуры в интервале  $25-1100^\circ\text{C}$  не превышали 0.05 по значению формульного индекса содержания кислорода. Небольшое выделение кислорода начиналось примерно при  $400^\circ\text{C}$ . Таким образом, для оксидов гомологической серии Раддлесдена-Поппера, с  $n = 1$  и  $2$ , в которых степень окисления железа близка к  $3+$ , изменения содержания кислорода на воздухе при изменении температуры невелики.

Значения содержания кислорода и средней степени окисления для  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  при  $25^\circ\text{C}$  представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Содержание кислорода и средняя степень окисления железа ( $n_{\text{Fe}}$ ) в  $\text{Sr}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  при 25°C

Состав	Содержание кислорода	$n_{\text{Fe}}$	метод
$\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	$9.71 \pm 0.04$	3.51	йодометрическое титрование
	$9.73 \pm 0.01$	3.52	ТГ
$\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	$9.37 \pm 0.04$	3.31	йодометрическое титрование

Из термогравиметрических данных было рассчитано, что содержание кислорода в образце  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  при 1100°C на воздухе составляет  $9.24 \pm 0.01$ , а средняя степень окисления ионов железа, рассчитанная из уравнения электронейтральности равна 3.19. Обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре примерно 350°C.

#### 4.4 Кислородная нестехиометрия $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода

Кислородная нестехиометрия  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода была исследована методом кулонометрического титрования при температурах 900°C, 1000°C, 1050°C и 950°C. Температуры приведены в той последовательности, в которой были проведены измерения в кулонометрической ячейке.

На рисунке 4.23 представлены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии от логарифма  $P_{\text{O}_2}$ , рассчитанные из результатов кулонометрического титрования.

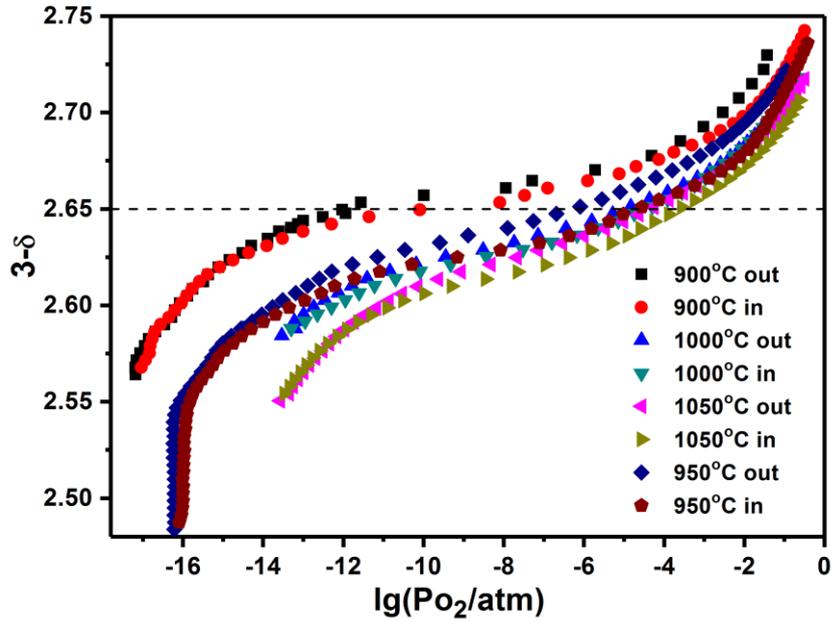


Рисунок 4.23 – Зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода

Общий вид полученных зависимостей похож на те, которые описаны в литературе для родственных ферритов лантана  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [67, 73, 81]. Такие зависимости характеризуются наличием плато, соответствующем содержанию кислорода, при котором средняя степень окисления железа равна  $3+$  (так называемая «точка электронной стехиометрии» при  $\delta = \frac{x}{2}$ ). Действительно, точка перегиба полученных зависимостей лежит вблизи  $\delta = 0.35$ , или  $(3 - \delta) = 2.65$  (Рисунок 4.23). Однако, все зависимости демонстрируют заметный гистерезис значений, полученных в режимах «откачки» и «закачки» кислорода. Гистерезис, в первую очередь свидетельствует о том, что система не достигала состояния равновесия. Другой причиной гистерезиса, характерной для области «средних давлений» кислорода ( $10^{-4} - 10^{-9}$  атм) является низкая чувствительность датчика из стабилизированного диоксида циркония и, связанная с этим погрешность в определении  $\text{Po}_2$ . Эту методическую и систематическую погрешность можно минимизировать усреднением полученных результатов. Другой проблемой, помимо гистерезиса, явилось еще и то, что точки перегиба изотермических кривых (кроме «закачка» при  $900^\circ\text{C}$ ) смещены от теоретического значения  $(3 - \delta) = 2.65$ . Это может свидетельствовать о имевшихся неэлектрохимических «натечках» кислорода в ячейку, хотя использованная конструкция ячейки должна была предотвратить такую возможность.

Поскольку, только результаты, полученные при 900°C в процессе «закачки», могут быть признанными корректными, именно они были использованы для проведения модельного анализа дефектной структуры  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$ .

Рассмотрим традиционную модель, учитывающую обмен кислородом между кристаллической решеткой и газовой средой, а также электронное разупорядочение на атомах железа [67, 73, 81]. Если кристаллом сравнения выбрать  $SrFeO_3$  [78], то возможно образование следующих дефектов (все обозначения приведены в номенклатуре Крёгера-Винка):  $Sm_{Sr}^{\bullet}$  - однократно положительно ионизированный атом самария в позиции стронция;  $Fe_{Fe}''$ ,  $Fe_{Fe}'$ ,  $Fe_{Fe}^{\times}$  - атомы железа, которым в ионной модели отвечают степени окисления +2, +3 и +4 соответственно;  $O_O^{\times}$  - атом кислорода в регулярной позиции;  $V_O^{\bullet\bullet}$  - двукратно ионизированная вакансия кислорода. Процессы разупорядочения могут быть представлены следующим образом:

Реакция кислородного обмена между сложным оксидом и газовой фазой:



Реакция диспропорционирования:



Для дальнейшего анализа потребуется также условие электронейтральности:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Sm_{Sr}^{\bullet}] = [Fe_{Fe}'] + 2[Fe_{Fe}''] \quad (4.3)$$

Принимая во внимание уравнения материального баланса и принятые обозначения, можно записать систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] \times [Fe_{Fe}']^2}{[O_O^{\times}] \times [Fe_{Fe}^{\times}]^2} p_{O_2}^{1/2} = K_1^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[Fe_{Fe}^{\times}] \times [Fe_{Fe}'']}{[Fe_{Fe}']^2} = K_2^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Sm_{Sr}^{\bullet}] = [Fe_{Fe}'] + 2[Fe_{Fe}''] \\ [Fe_{Fe}^{\times}] + [Fe_{Fe}'] + [Fe_{Fe}''] = 1 \\ Sm_{Sr}^{\bullet} = 0.3 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [O_O^{\times}] = 3 - \delta \end{array} \right. \quad (4.4)$$

Решая систему уравнений (4.4) получим следующую модельную зависимость логарифма парциального давления кислорода от величины  $\delta$ :

$$\log(p_{O_2}) = \frac{4 \ln\left(\frac{0.5\sqrt{K_1}(80K_2\delta - 68K_2\sqrt{-1600K_2\delta^2 + 1120K_2\delta + 400\delta^2 + 204K_2 + 280\delta + 49 - 20\delta + 7})\sqrt{3-\delta}}{\sqrt{\delta}(-10 + \sqrt{-1600K_2\delta^2 + 1120K_2\delta + 400\delta^2 + 204K_2 + 280\delta + 49})}\right)}{\ln(10)} \quad (4.5)$$

На рисунке 4.24 представлены результаты математической обработки экспериментальных данных с помощью программного пакета Origin, полученных для сложного оксида  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $900^\circ\text{C}$ .

Хотя модельная кривая, как и следовало ожидать, имеет расхождения с экспериментальными точками, особенно в области относительно высоких давлений, связанные как с недостижением равновесного состояния образца, так и возможными неэлектрохимическими процессами переноса кислорода, в целом она описывает зависимость изменения кислородной нестехиометрии от  $p_{\text{O}_2}$  в  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $900^\circ\text{C}$ .

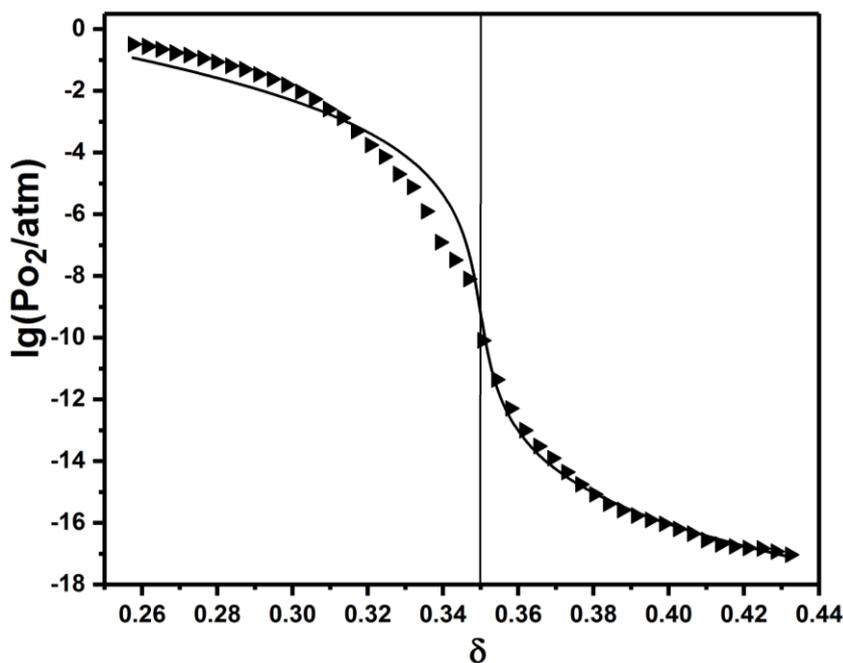


Рисунок 4.24 – Зависимость логарифма давления от величины кислородной нестехиометрии для  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $900^\circ\text{C}$

Кроме того, из полученных в ходе эксперимента данных (рисунок 4.23) можно оценить область термодинамической стабильности оксида  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ . Практически неизменное давление кислорода, устанавливающееся при реализации нескольких шагов откачки кислорода из ячейки, свидетельствует о достижении границы, после которой оксид химически разлагается с выделением кислорода и твердых продуктов разложения. Это абсолютно справедливо в случае, когда исследуемый оксид является индивидуальным соединением с узкой областью гомогенности по металлическим компонентам, и в результате разложения система становится невариантной, например  $2\text{ABO}_3 = \text{A}_2\text{BO}_4 + \text{BO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . В случае, когда оксид представляет собой определенный состав твердого раствора с достаточно широкой областью гомогенности по металлическим компонентам, разложение идет с изменением химического состава твердого раствора и

выделением дополнительных твердых продуктов (например,  $A_{1-x}M_xBO_3 \rightarrow \frac{1-x}{1-x'}A_{1-x'}M_x'BO_3 + \frac{x(x-x')}{1-x'}MO + \frac{(3-x)(x-x')}{2(1-x')}O_2$ , где  $x > x'$ ), при этом реализуется моновариантное равновесие. При малом объеме ячейки и достаточно большой массе образца, а также небольших порциях откачки кислорода, даже в случае разложения, соответствующего моновариантному равновесию, состав твердого раствора изменяется незначительно и наблюдается практически такой же эффект постоянства  $p_{O_2}$ .

Наиболее наглядно это можно видеть на кулонометрической кривой, полученной при 950°C, и несколько хуже при 900°C (рисунок 4.23). Если проэкстраполировать зависимость, полученную при 1050°C, при которой постоянство давлений не было достигнуто, и результаты представить в координатах " $\lg(p_{O_2}) - 1/T, K$ " (рисунок 4.25), то видно, что точки неплохо ложатся на прямую.

Поскольку, на последней стадии эксперимента, образец был снова окислен, нам не удалось зафиксировать природу продуктов разложения  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$  при понижении парциального давления кислорода. Можно лишь предположить, что твердый раствор будет обедняться по содержанию самария, а примесной фазой станет  $SmFeO_{3-\delta}$ . Очевидно, что это предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

На рисунке 4.25 представлена диаграмма стабильности  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$ .

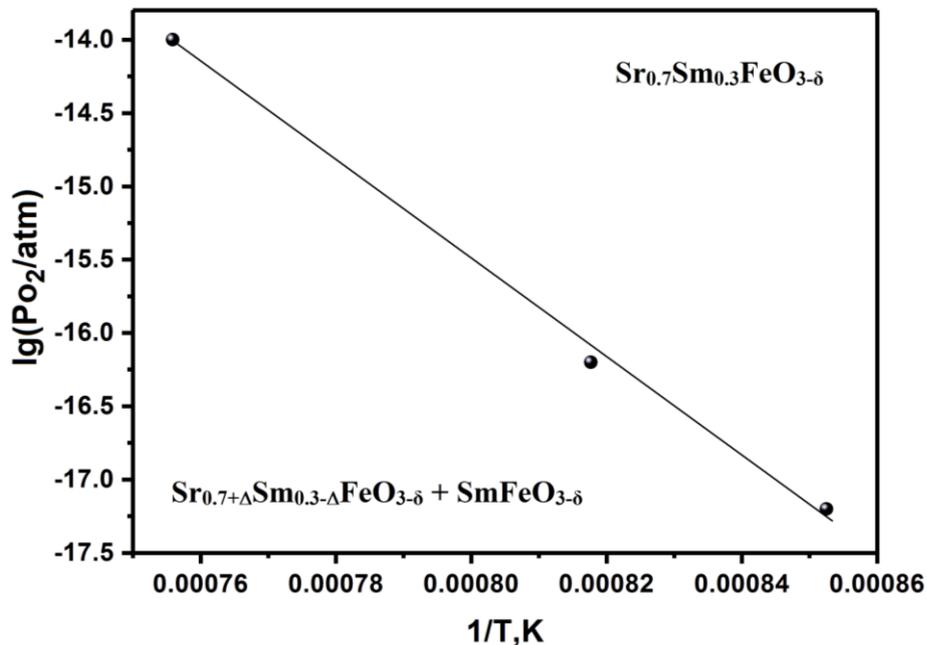


Рисунок 4.25 – Зависимость логарифма парциального давления разложения кислорода от обратной температуры

## 4.5 Физико-химические свойства сложных оксидов

### 4.5.1 Термическое расширение сложных оксидов в системах

#### $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = Gd, Sm) на воздухе

Измерения относительного увеличения линейного размера образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале 25 – 1100°C.

Температурные зависимости относительного линейного расширения всех изученных однофазных образцов в интервале 25–1100°C на воздухе, полученные в режиме нагрева и охлаждения, полностью совпадают. На рисунке 4.26 (a), 4.27 (a) представлены зависимости относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd) от температуры на воздухе.

Пик на зависимости первой производной  $\Delta L/L_0$  от температуры (рисунке 4.26 (a), вставка) для образца  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  свидетельствует о наличии фазового перехода при температуре 295°C, что так же соответствует температуре изгиба температурной зависимости коэффициента Зеебека и полученным рентгеновским данным.

Значительное увеличение наклона зависимостей термического расширения в интервале 300–400°C  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd) связано с химическим расширением [86, 87]. Линейная зависимость при температуре ниже 400°C определяется возрастанием колебательной энергии атомов в решетке, при увеличении температуры при постоянстве состава. Заметное выделение кислорода начинается при температуре выше 400°C, что приводит к появлению еще одной составляющей, называемой «химическим расширением». Химическое расширение вызвано образованием дополнительных кислородных вакансий, и, следовательно, уменьшением средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ ), приводящее к увеличению их радиуса (рисунок 4.26 (b), 4.27 (b)). Таким образом, весь температурный интервал измерений термического расширения можно разделить на два участка. Средние значения КТР, рассчитанные на каждом из этих двух температурных диапазонов, приведены в таблице 4.18. Если предположить, что значения КТР на низкотемпературном участке, связанные с колебанием атомов, остаются постоянными во всем диапазоне температур, то из общего значения термического расширения при  $T > 400^\circ\text{C}$  можно вычленить его другую составляющую – «химическое расширение». Температурные зависимости химического расширения представлены на рисунках 4.26 (c), 4.27 (c). Учитывая, что химическое расширение, связано с изменением степени окисления ионов железа, рисунок 4.26 (c) будет интересно построить зависимость химического расширения от средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ ), используя данные о нестехиометрии оксидов (рисунок 4.26 (d)). Видимое отклонение от линейности при относительно высокой температуре (в области, где степень окисления ионов железа стремится к 3+) может быть связано с изменением спинового

состояния  $\text{Fe}^{3+}$ , или некорректности допущения о постоянстве колебательной составляющей КТР для существенно отличающегося по кислороду состава оксида.

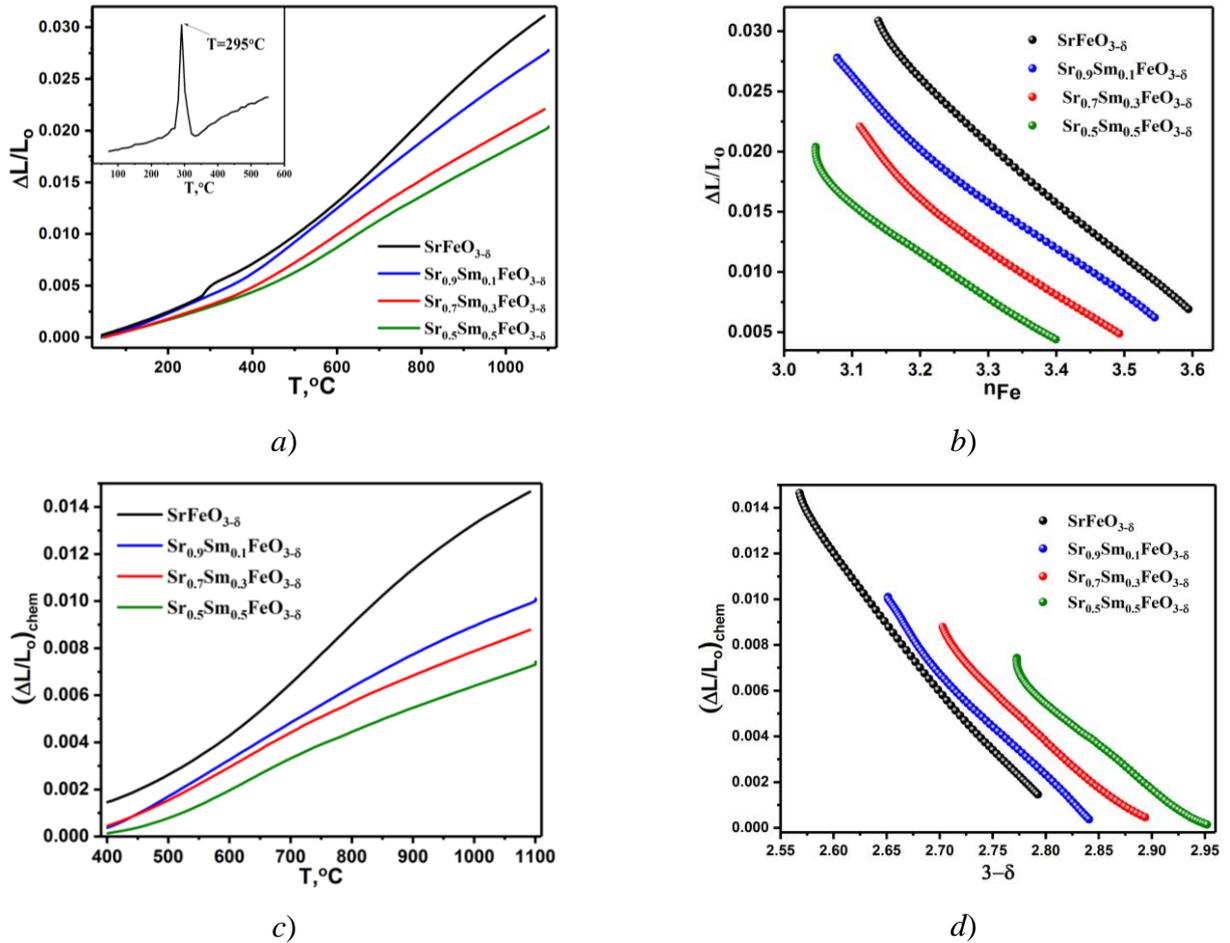


Рисунок 4.26 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ ) от температуры (a) и средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ ) (b) на воздухе. На вставке (a) – зависимость первой производной  $\Delta L/L_0$  от температуры для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Химическое расширение образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры (c) и величины кислородной нестехиометрии (d) на воздухе

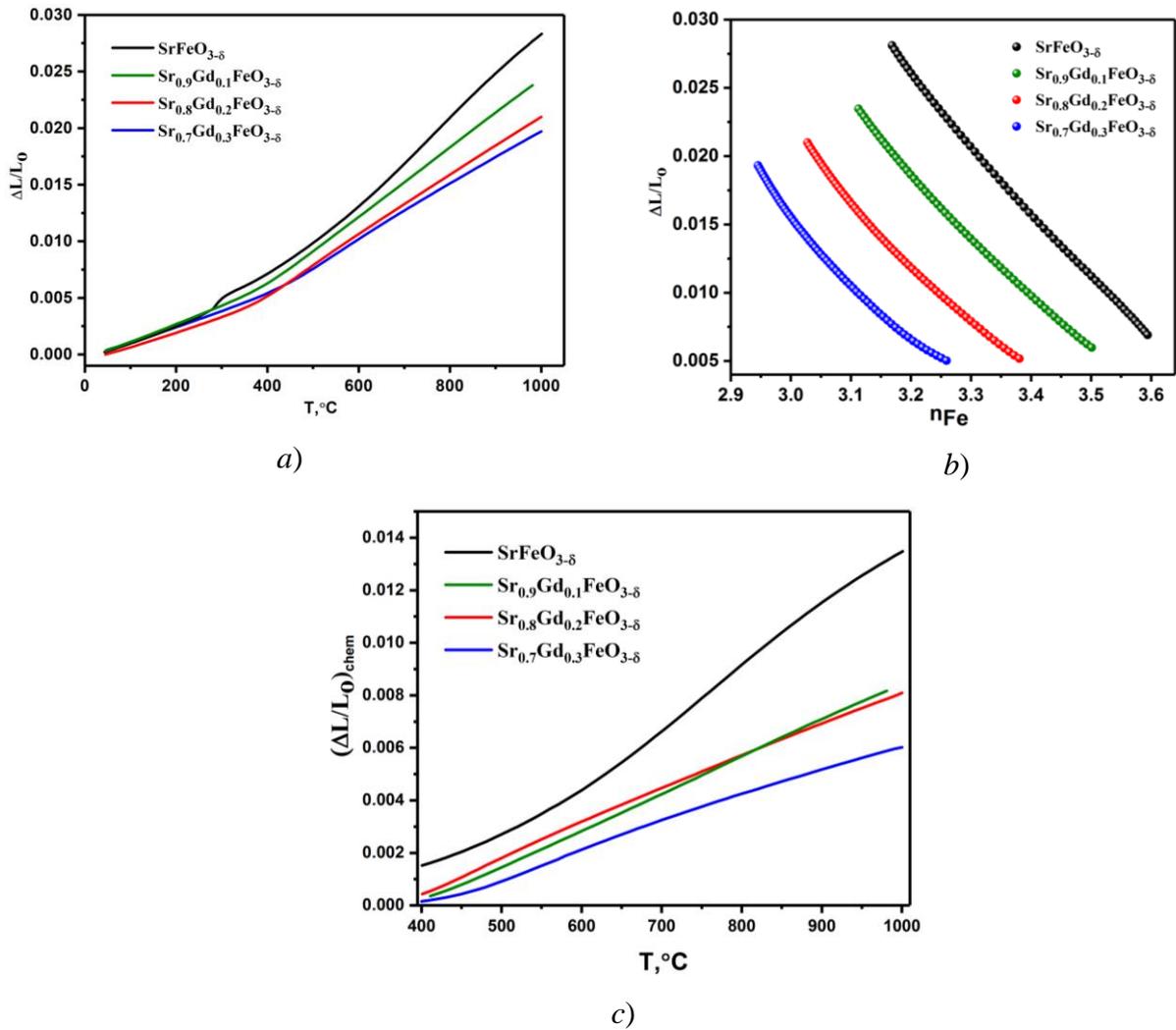


Рисунок 4.27 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) от температуры (a) и средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ ) (b) на воздухе. Химическое расширение образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры (c) на воздухе

Таблица 4.18 – Значения средних коэффициентов термического расширения для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ )

Состав	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	25-280	17.6
	600-1100	37.0
$\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-400	16.7
	400-1100	31.1
$\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-370	13.1
	420-1100	25.5
$\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-310	12.4
	310-1100	24.4

Продолжение таблицы 4.18		
$\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-400	12.2
	400-1100	23.5
$\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-370	16.1
	420-1000	30.5
$\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-360	13.4
	360-1000	26.3
$\text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-450	14.5
	480-1000	24.3
$\text{Sr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-1000	13.2
$\text{Sr}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$	25-1000	11.7

Значения коэффициентов термического расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  увеличиваются с ростом концентрации ионов стронция в образцах.

На рисунке 4.28 приведена зависимость относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$  от температуры. Зависимость имеет линейный характер, так как содержание кислорода в оксидах остается практически неизменным. Рассчитанные значения коэффициентов термического расширения приведены в таблице 4.19.

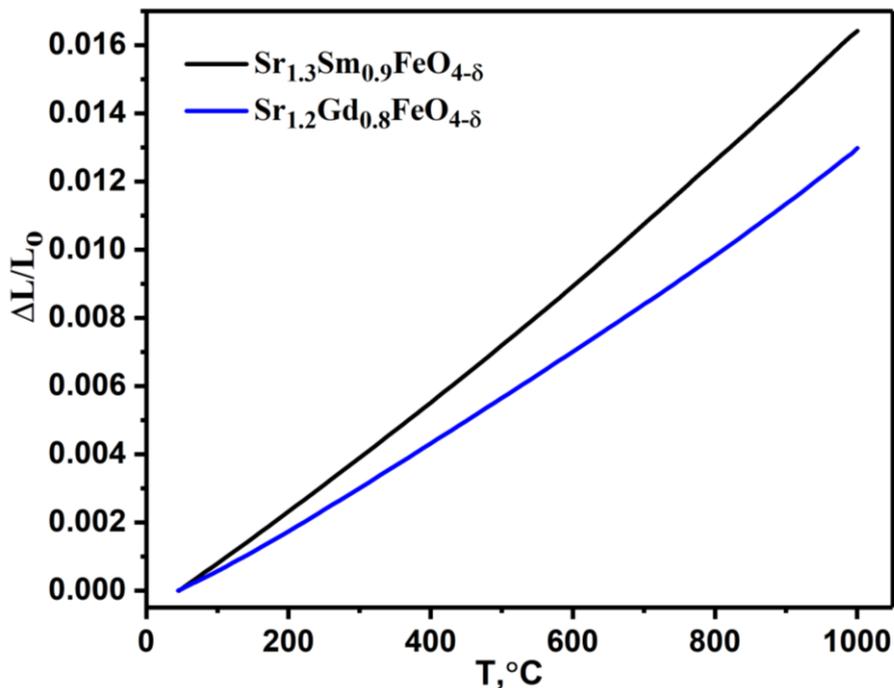


Рисунок 4.28 — Зависимости относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$  от температуры

В отличие от оксидов со структурой типа  $K_2NiF_4$  зависимости термического расширения других представителей гомологической серии типа Раддлсдена-Поппера, в которых изменение содержания кислорода при изменении температуры существенно, имеют два температурных участка. Например, в  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = Sm, Gd$ ), (рисунок 4.29 (a)), при температуре выше  $380^\circ C$ , как и в перовскитах, заметен вклад химического расширения. Аналогичный тип зависимостей для соединений состава  $LnSr_3Fe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) получали и ранее [116].

Изобарические зависимости  $\Delta L/L = f(T)$  на каждом из двух температурных участков были статистически обработаны линейными уравнениями. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанные из дилатометрических данных, приведены в таблице 4.19 и неплохо согласуются с полученными в работе [116]. На рисунке 4.29 (b) приведена зависимость химического расширения от средней степени окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ ) на воздухе.

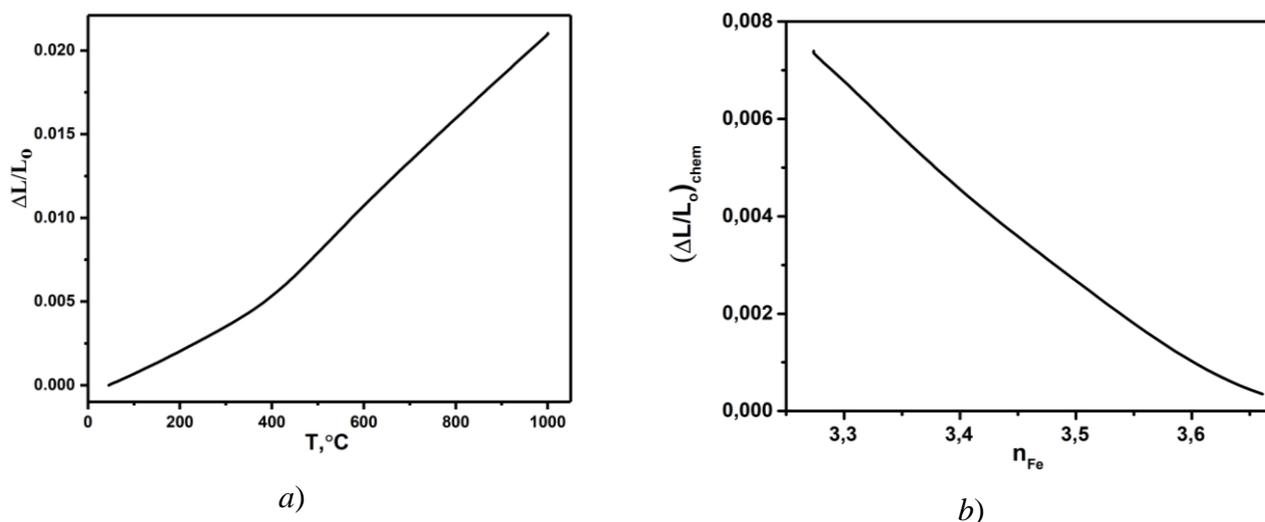


Рисунок 4.29 – Зависимости относительного линейного расширения  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$  от температуры (a) на воздухе. Химическое расширение образца  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$  в зависимости от средней степени окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ ) (b) на воздухе

Таблица 4.19 – Значения средних коэффициентов термического расширения для  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$

Состав	$T, ^\circ C$	$КТР \times 10^6, K^{-1}$
$Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-\delta}$	45-1000	17.24
$Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$	25-1000	13.6
$Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$	30-1000	12.31

Продолжение таблицы 4.19		
$\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	25-1000	11.3
$\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	45-380	14.40
	380-1000	26.21
$\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	25-400	13.9
	400-1000	22.9

#### 4.5.2 Электротранспортные свойства сложных оксидов в системах

##### $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = Gd, Sm) на воздухе

Общую электрическую проводимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  измеряли 4-х контактным методом в интервале температур 25-1000°C.

На рисунке 4.30 представлены зависимости общей электропроводности (*a*, *b*) и коэффициента термо-ЭДС (*c*, *d*) образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd) от температуры при  $p_{\text{O}_2} = 0.21$  атм.

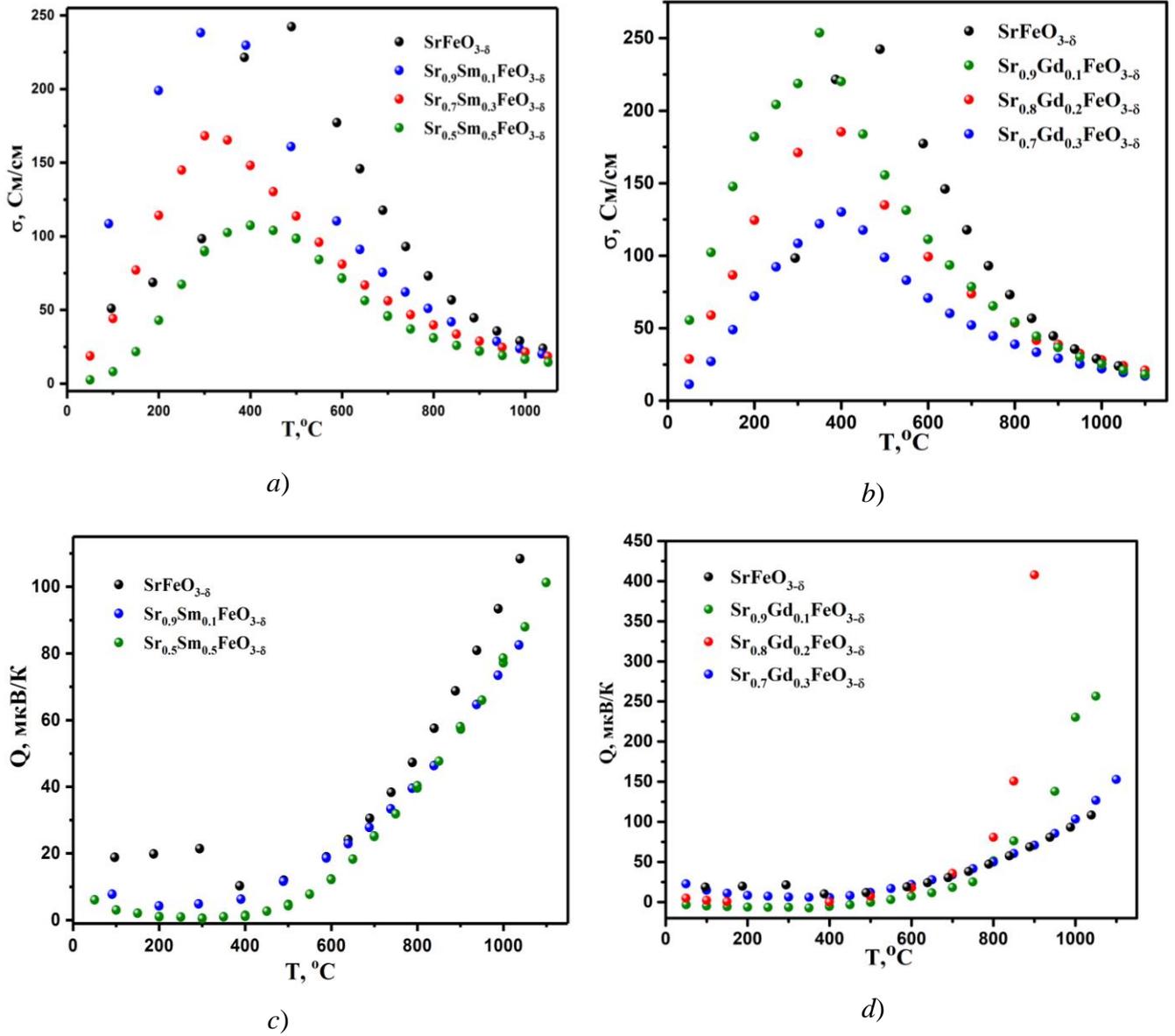
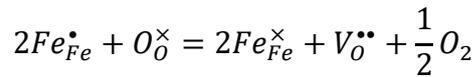


Рисунок 4.30 – Температурные зависимости общей электропроводности (a)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ), (b)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) и коэффициента Зеебека (c)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , (d)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  на воздухе

Температурные зависимости проводимости образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) имеют экстремальный характер и достигают своего максимального значения при температуре около 300-500  $^{\circ}\text{C}$ , что является характерным для такого типа соединений [85, 86, 94]. Увеличение общей проводимости в низкотемпературной области, в которой обмен кислородом между твердой и газообразной фазами практически не происходит, связано, с увеличением подвижности локализованных электронных дырок ( $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ ), при увеличении температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к понижению общей проводимости, что связано с увеличением кислородной нестехиометрии  $\delta$ , и как следствие, с ростом концентрации

кислородных вакансий  $V_O^{\bullet\bullet}$ , что вызывает уменьшение концентрации основных носителей заряда:



Коэффициент термо-ЭДС (рисунок 4.30 (c, d)) принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости. Изгиб на зависимости коэффициента Зеебека в интервале 250-400°C феррита  $SrFeO_{3-\delta}$  связан с фазовым переходом.

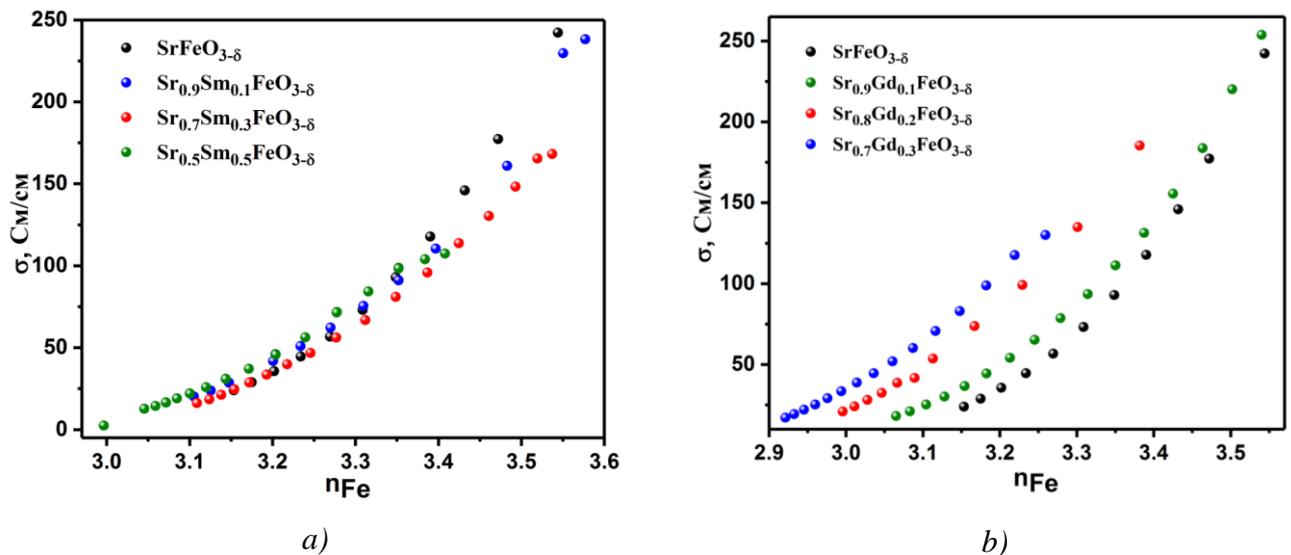


Рисунок 4.31 – Зависимость общей электропроводности сложных оксидов (a)  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) (b)  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) от средней степени окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ )

При том, что Sm- и Gd-содержащие оксиды являются проводниками  $p$ -типа, они несколько отличаются друг от друга. Зависимости проводимости от средней степени окисления железа  $\sigma = f(n_{Fe})$  (рисунок 4.31 (a)) для  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  с разным содержанием допанта, довольно близки между собой, образуя некую «генеральную» зависимость, тогда как значения проводимости  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  с различным  $x$  при одинаковой средней степени окисления ионов железа (рисунок 4.31 (b)) различаются. Эти различия можно объяснить, привлекая для анализа температурные зависимости содержания кислорода в этих оксидах. При фиксированной температуре увеличение содержания самария в  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  приводит к возрастанию содержания кислорода (во всем температурном интервале, см. например, рисунок 4.18 при 1100°C), при этом средняя степень окисления ионов железа (концентрация носителей) зависит от температуры, но не изменяется при варьировании концентрации допанта. Иными словами, одинаковая концентрация носителей (в предположении того, что степень

диспропорционирования практически не зависит от концентрации допанта) в оксидах с различным содержанием самария достигается при примерно одинаковой температуре. Т. е. электропроводность ( $\sigma = |ze|c_iB_i$ ), определяемая концентрацией носителей,  $c_i$  (в нашем случае она связана со средней степенью окисления железа) и подвижностью ( $B_i$ ) мало зависит от концентрации допанта. Напротив, в Gd-содержащих оксидах содержание кислорода существенно зависит от температуры, но мало отличается при изменении концентрации допанта (рисунок 4.19). В то же время одинаковая средняя степень окисления ионов железа в оксидах с разным содержанием гадолиния соответствует существенно разной температуре (рисунок 4.20). Так, например, средняя степень окисления ионов железа  $3.25+$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  для  $x=0.1$  достигается при  $\sim 750^\circ\text{C}$ , для  $x=0.2$  при  $\sim 570^\circ\text{C}$ , а для  $x=0.3$  при  $\sim 420^\circ\text{C}$ . То есть в условиях одинаковой концентрации носителей будет существенно различаться подвижность. При температурах  $T > 400^\circ\text{C}$ , когда максимум проводимости уже пройден, уменьшение подвижности определяется нарушением путей миграции носителей заряда (Fe – O – Fe) за счет возрастания концентрации вакансий кислорода.

Величина общей электропроводности больше у образцов с самарием, так как среднее значение степени окисления ионов железа выше при прочих равных условиях.

На рисунке 4.32 приведены зависимости общей электропроводности оксидов семейства Раддлсдена-Поппера  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (b) от температуры на воздухе. Зависимости общей электропроводности  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  имеют характер, аналогичный таковым для перовскитов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [116]. Электропроводность при увеличении температуры увеличивается, достигая максимума, а затем уменьшается. Электропроводность Sm-содержащего оксида значительно выше, что, по-видимому, связано с большей концентрацией носителей заряда при прочих равных условиях (см. например, таблица 4.18).

Вследствие того, что средняя степень окисления ионов железа в  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z=1.8$  для  $\text{Ln}=\text{Sm}$  и  $z=1.9$  для  $\text{Ln}=\text{Gd}$ ) примерно равна  $3+$  и содержание кислорода мало изменяется при варьировании температуры. Их электропроводность заметно ниже, хотя в целом характер схож. Оксиды ряда Раддлсдена-Поппера с  $n = 2$  имеют сглаженный и практически вырожденный максимум и более низкие значения электропроводности. При увеличении содержания стронция в  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  электропроводность оксидов растет из-за увеличения количества носителей заряда ( $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ ) [103].

Значения общей электропроводности оксидов, содержащих в своем составе самарий, выше. Максимальная общая электропроводность  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  в два раза больше, чем для  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (рисунок 4.32 (a)), а общая

электропроводность  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в 4 раза больше, чем у  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (рисунок 4.32 (b)). При увеличении ионного радиуса лантаноида ферритов общая электропроводность возрастает за счет уменьшения структурной асимметрии [84, 94].

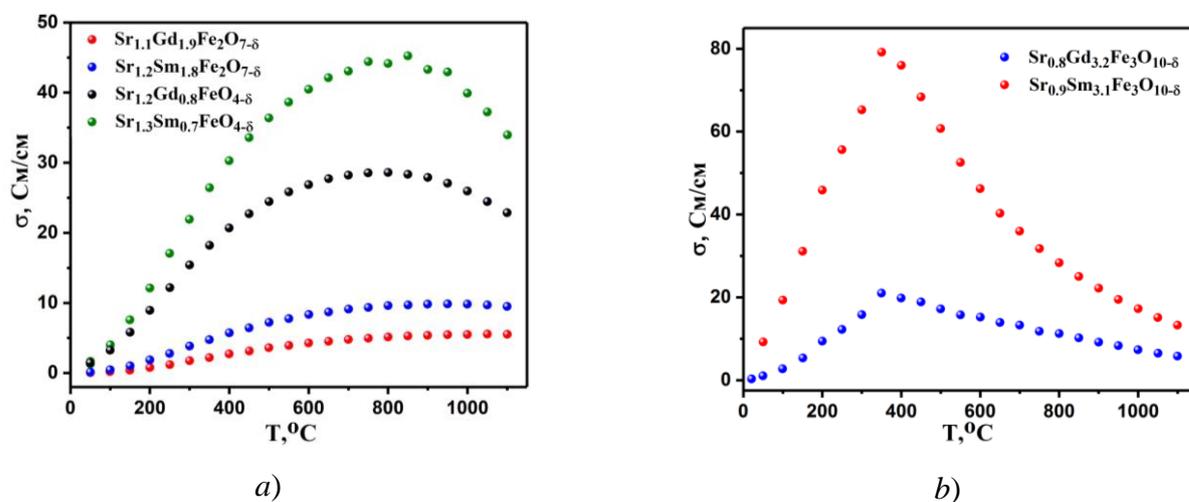


Рисунок 4.32 – Температурные зависимости общей электропроводности  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (b) оксидов на воздухе

При увеличении средней степени окисления ионов железа в сложном оксиде  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  общая электропроводность увеличивается, что видно из рисунка 4.33. В этом также проявляется их схожесть с перовскитами.

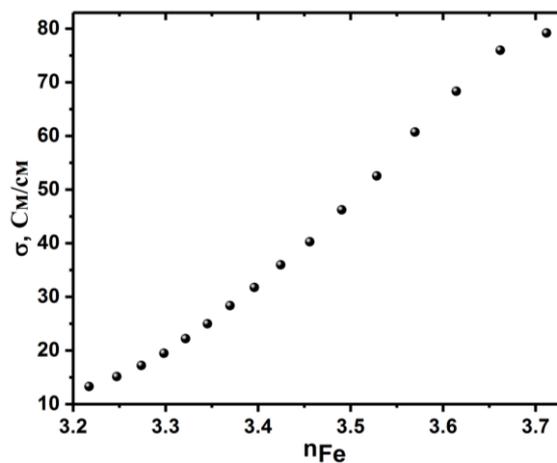


Рисунок 4.33 – Зависимость электропроводности сложного оксида  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ )

### 4.5.3 Химическая реакционная способность твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ по отношению к материалам твердых электролитов

Поскольку, изучаемые сложные оксиды обладают высокой смешанной электронно-ионной проводимостью, то возможно их использование в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов.

Температура эксплуатации современного высокотемпературного топливного элемента составляет 700-900°C. В процессе изготовления топливных элементов электроды припекаются к электролиту при температуре около 1100°C, поэтому очень важно, чтобы материалы электрода и электролита не взаимодействовали между собой при данной температуре.

Широко распространенными электролитами в топливных элементах являются стабилизированные диоксид циркония или церия. В качестве электролита в данном исследовании были взяты сложные оксиды  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ .

Для исследования химической совместимости были выбраны твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0; 0.1; 0.4; 0.5$ ) и  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ . Материал электролита смешивали со сложными оксидами в массовом соотношении 1:1, перетирали в агатовой ступке и отжигали последовательно при температурах 800°C, 900°C, 1000°C и 1100°C в течение 24 часов. После каждого отжига проводили рентгенофазовый анализ.

Установлено, что электролит  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  индифферентен ко всем образцам при всех указанных температурах. На рисунке 4.34 в качестве примера представлены рентгенографические данные смеси  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  после термической обработки при 1100°C на воздухе.

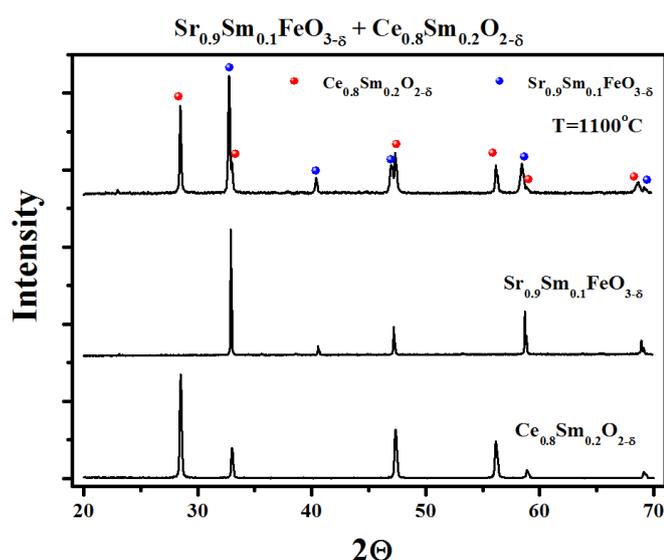


Рисунок 4.34 – Рентгенограммы смеси сложного оксида  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  после совместного отжига при 1100°C

Электролит на основе диоксида циркония уже при температуре 900°C взаимодействует с образцами  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0; 0.1; 0.4; 0.5$ ) и  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ , основная образующаяся фаза – цирконат стронция  $\text{SrZrO}_{3-\delta}$ , что согласуется с данными, описанными в статье [94].

В качестве примера на рисунке 4.35 приведена рентгенограмма смеси сложного оксида  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  после отжига при  $T=900^\circ\text{C}$ .

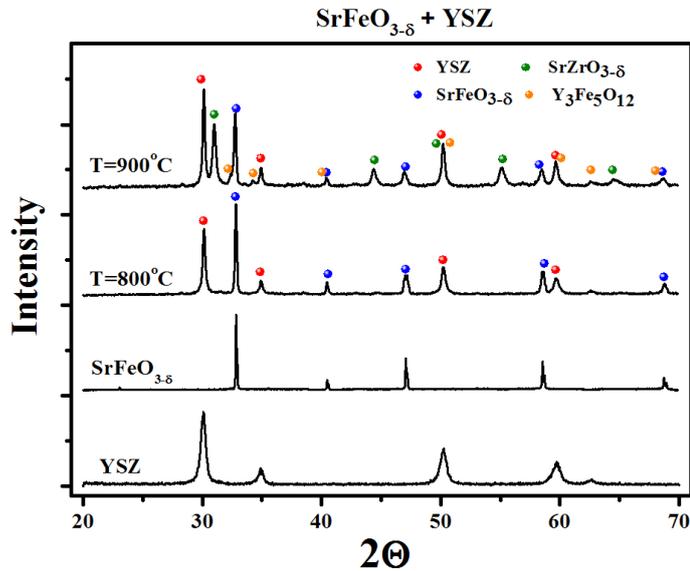


Рисунок 4.35 – Рентгенограммы смесей сложных оксидов  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  после совместного отжига при 900°C

Таким образом, показано, что твердые растворы состава  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0; 0.1; 0.4; 0.5$ ) и  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$  нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, по крайней мере, без использования защитных разделяющих слоев, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , то использование электродов из  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  возможно при температурах, не превышающих 1100°C. Хотя для первого из перечисленных определенным препятствием может служить наличие фазового перехода при температуре около 300°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлены области гомогенности твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.50$  и  $0.85 \leq x \leq 1.00$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 0.8$ ),  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $z = 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ;  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$  и  $0.8 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.75 \leq y \leq 0.80$ ),  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $z = 1.9$ ),  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , определена их кристаллическая структура, рассчитаны структурные параметры;

2. Построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе;

3. Получены зависимости кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры на воздухе. Установлено, что содержание кислорода увеличивается с уменьшением температуры и ростом содержания лантаноида в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , проанализированы закономерности изменения кислородной нестехиометрии и зарядового состояния ионов железа при изменении состава твердых растворов;

4. Получена зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от давления кислорода, дефектная структура проанализирована в рамках модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;

5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в широком интервале температур на воздухе. Показано, что в оксидах с широкой областью гомогенности по кислороду в КТР помимо составляющей, связанной с колебательной энергией, входит также и «химическое» расширение, связанное с изменением состава по кислороду;

6. Определена температурная зависимость проводимости и коэффициентов термо-ЭДС оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  на воздухе. Показано, что основными носителями заряда являются электронные дырки, концентрация которых во многом определяется кислородной нестехиометрией и концентрацией допантов;

7. Исследована химическая совместимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 - 0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ). Показано, что изученные твердые растворы можно использовать в качестве электродов топливных элементов, с твердым электролитом  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , в то время как использование стабилизированного диоксида циркония требует дополнительных предосторожностей, предотвращающих химическое взаимодействие.

Таким образом, в настоящей работе впервые было выполнено систематическое изучение фазовых равновесий в квазитройных системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), сведений о

границах областей гомогенности твердых растворов в этих системах. На основе полученных данных построены диаграммы состояния систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$ ). Было проведено комплексное исследование физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в изучаемых системах.

Дальнейшая работа в рамках данной тематики может быть посвящена изучению электрохимической активности полученных твердых растворов при работе в качестве катодов твердооксидных топливных элементов в модельных ячейках. Полученные в настоящей работе значения электропроводности и совместимости сложных оксидов с материалами твердых электролитов позволят конструировать единичные элементы с целью испытания их временной работоспособности, удельной мощности и вольт-амперных характеристик. Учитывая значительные степени нестехиометричности оксидов, еще одним практическим применением может стать использование их в качестве мембран, и, следовательно, важнейшим направлением исследований для этого должно стать измерение кислородопроницаемости и термодинамической стабильности в атмосферах с пониженным содержанием кислорода. Кроме того, эти объекты могут проявлять каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях, что требует проверки их каталитической активности на модельных системах.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$T$  – абсолютная температура;

$a, b, c$  – параметры элементарной ячейки;

$P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;

$M$  – молекулярная масса;

$m$  – масса навески;

$x$  – содержание самария в  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ;

$y$  – содержание самария в  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ ;

$z$  – содержание самария в  $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$ ;

$r$  – содержание самария в  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$ ;

$V$  – объем элементарной ячейки;

РФА – рентгенофазовый анализ;

$R_{Br}$  – брэгговский фактор сходимости;

$R_f$  – структурный фактор сходимости;

$R_p$  – профильный фактор сходимости;

$d$  – межплоскостное расстояние в кристалле;

$\theta$  – угол скольжения рентгеновского луча;

$\lambda$  – длина волны применяемого рентгеновского излучения;

$\delta$  – кислородная нестехиометрия;

$n_{Fe}$  – средняя степень окисления железа;

Ln – лантаноиды;

Пр. гр. – пространственная группа;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ЭДС – электродвижущая сила;

$\sigma$  – общая электропроводность;

$Q$  – коэффициент Зеебека;

КТР – коэффициент термического расширения;

$V_O^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода;

$Ln_{Sr}^{\bullet}$  – ион лантаноида в позиции стронция с эффективным зарядом +1;

$Fe_{Fe}^{\bullet}$  – ион железа в позиции железа с эффективным зарядом +1;

$Fe_{Fe}^{\prime}$  – ион железа в позиции железа с эффективным зарядом – 1;

$Fe_{Fe}^{\times}$  – ион железа в позиции железа с эффективным зарядом 0.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Reshak, A.H. Thermoelectric properties of  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \infty$ ) Ruddlesden-Popper Homologous Series // *Renewable Energy*. – 2015. – V. 76. – P. 36-44.
- 2 Dokiya, M. SOFC system and technology // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 152-153. – P. 383-392.
- 3 Bouwmeester, H. J. M. Dense ceramic membranes for methane conversion // *Catal. Tod.* - 2003. - V. 82. - P.141-150.
- 4 Richter, J., Holtappels, P., Graule, T., Nakamura, T., Gauckler, L. J. Materials design for perovskite SOFC cathodes // *MaterialsMonatsh Chem*. – 2009. – V.140. – P. 985-999.
- 5 Dixon, Ch.A.L., Kavanagh, Ch.M., Knight, K.S., Kockelmann, W., Morrison, F.D., Lightfoot, Ph. Thermal evolution of the crystal structure of the orthorhombic perovskite  $\text{LaFeO}_3$  // *J. Solid State Chem*. – 2015. – V. 230. – P. 337–342.
- 6 Taylor, F.H., Buckeridge, J., Catlow, C.R.A. Defects and Oxide Ion Migration in the Solid Oxide Fuel Cell Cathode Material  $\text{LaFeO}_3$  // *Chem. Mater*. – 2016. – V. 28(22). – P. 8210–8220.
- 7 Geller, S. Crystal structure of Gadolinium orthoferrite  $\text{GdFeO}_3$  // *Chemical Physics*. – 1956. – V. 24. – P. 1236-1239.
- 8 Selbach, S. M., Tolchard, J.R., Fossdal, A., Grande, T. Non-linear thermal evolution of the crystal structure and phase transitions of  $\text{LaFeO}_3$  investigated by high temperature X-ray diffraction // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 196. – P.249–254.
- 9 Kotnana, G., Jammalamadaka, S.N. Enhanced spin – Reorientation temperature and origin of magnetocapacitance in  $\text{HoFeO}_3$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. - V. 418. - P. 81–85.
- 10 Zhou, Z., Guo, L., Yang, H., Liu, Q., Ye, F. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V.583. – P.21–31.
- 11 Mori, M., Iwamoto, Y., Asamoto, M., Itagaki, Y., Yahiro, H., Sadaoka, Y., Takase, S., Shimizu, Y., Yuasa, Y., Shimanoe, K., Kusaba, H., Teraoka, Y. Effect of preparation routes on the catalytic activity over  $\text{SmFeO}_3$  oxide // *Catalysis Today*. - 2008. - V. 139. - P. 125-129.
- 12 Parida S. C., Rakshit S. K., Singh Z. Heat capacities, order–disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets // *J. Solid State Chem*. - 2008. - V. 181. - P. 101-121.
- 13 Rajendran M., Bhattacharya A. K. Nanocrystalline orthoferrite powders. Synthesis and magnetic properties // *Journal of the European Ceramic Society*.- 2006. - V. 26.- P. 3675-3679.
- 14 Berenov A., Angeles E., Rossiny J., Raj E., Kilner J., Atkinson A. Structure and transport in rare-earth ferrates // *Solid State Ionics*. - 2008.- V. 179. - P. 1090-1093.

- 15 Niu X., Li H., Liu G. Preparation, characterization and photocatalytic properties of REFeO<sub>3</sub> (RE = Sm, Eu, Gd) // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2005. - V. 232. - P. 89-93.
- 16 Zhang R., Hu J., Zhao M., Han Z., Wei J., Wu Z., Qin H., Wang K. Electrical and CO-sensing properties of SmFe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxide // *Materials Science and Engineering B*. - 2010. - V.171.- P. 139-143.
- 17 Giang H., Duy H., Ngan P., Thai G., Do Thu D., Thu D., Toan N. Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Nd and Sm) // *Sensors and Actuators B*. - 2011. - V. 158. - P. 246-251.
- 18 Hosoya Y., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. Ozone detection in air using SmFeO<sub>3</sub> gas sensor // *Sensors and Actuators B*.- 2005.- V. 108.- P. 198-201.
- 19 Tomoda M., Okano S., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO<sub>3</sub> film // *Sensors and Actuators B*. – 2004. - V.97.- P. 190-197.
- 20 Din J., Lu X., Shu H., Xie J., Zhang H. Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO<sub>3</sub> (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. - V.171. - P. 31-34.
- 21 Chen T., Zhou Z., Wang Y. Surfactant CATB-assisted generation and gas-sensing characteristics of LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, Eu) materials // *Sensors and Actuators B*. - 2009.- V. 143. - P. 124–131.
- 22 Romero M., Gómez R. W., Marquina V., Pérez-Mazariego J. L., Escamilla R. Synthesis by molten salt method of the AFeO<sub>3</sub> system (A = La, Gd) and its structural, vibrational and internal hyperfine magnetic field characterization // *Physica B*. – 2014. - V. 443. - P. 90–94.
- 23 Hui S., Jiayue X., Anhua W. Preparation and characterization of perovskite REFeO<sub>3</sub> nanocrystalline powders // *Journal of rare earths* - 2010. - V. 28. № 3 .- P. 416
- 24 Ramesh T., Shinde R. S., Murthy S.R. Nanocrystalline gadolinium iron garnet for circulator applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - 2012. - V. 324. - P. 3668-3673.
- 25 Nguyet D., Duong N., Satoh T., Anh L., Hien T. Magnetization and coactivity of nanocrystalline gadolinium iron garnet // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - 2013. - V. 332. - P. 180-185.
- 26 Tsagaroyannis J., Haralambous K. J., Loizos Z., Spyrellis N. Gadolinium-iron ferrites: composition and structure // *Materials Letters* - 1992. - V. 12. - P. 214-221.
- 27 J. Su, X. Lu, Ch. Zhang, J. Zhang, H. Sun, Ch. Ju, Z. Wang, K. Min, F. Huang, J. Zhu. Study on dielectric and magnetic properties of Ho<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics // *Physica B* – 2012. – V. 407. – P. 485–488.

28 Schmidt M., Campbell S. J. In situ neutron diffraction study (300 – 1273K) of non-stoichiometric strontium ferrite  $\text{SrFeO}_x$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 2002. - V. 63. - P. 2085-2092.

29 Bocquet A. E., Fujimori A., Mizokawa T., Saitoh T., Namatame H., Suga S., Kimizuka N., Takeda Y., Takano M. Electronic structure of  $\text{SrFeO}_3$  and related Fe perovskite oxides // *Phys. Rev.* - 1992. - V. 45. № 4. - P. 1561-1569.

30 Taguchi H. Electrical properties of  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  under various partial pressures of oxygen // *J. Mater. Sci. Lett.* - 1983. - V. 2. - P. 665-666.

31 Fournes L., Potin Y., Grenier J. C., Demazeau G., Pouchard M. High temperature mossbauer spectroscopy of some  $\text{SrFeO}_{3-y}$  phases // *Solid State Comm.* - 1987. - V. 62. № 4. - P. 239-244.

32 Takano M., Okita T., Nakayama N., Bando Y., Takeda Y., Yamamoto O., Goodenough J.B. Dependence of the structure and electronic state of  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3$ ) on composition and temperature // *J. Solid State Chem.* - 1988. - V. 73. - P. 140-150.

33 Gibb T.C. Magnetic exchange interactions in perovskite solid solutions. Part 5. The unusual defect structure of  $\text{SrFeO}_{3-y}$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1985. - P. 1455-1470.

34 Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., Bernaben N., Grenier J. C., Pouchard M. A novel preparation method of the  $\text{SrFeO}_3$  cubic perovskite by electrochemical means // *Solid State Comm.* - 1991. - V. 77. № 7. - P. 489-493.

35 Schmidt M. Composition adjustment of non-stoichiometric strontium ferrite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  // *J. Phys. Chem. Solids*. - 2000. - V. 61. - P. 1363-1365.

36 Grenier J. C., Pouchard M., Hagenmuller P. Structural transition at high temperature in  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . // *J. Solid State Chem.* - 1985. - V. 58. - P. 243-252.

37 Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., Bando Y. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3$ ) // *J. Solid State Chem.* - 1986. - V. 63. - P. 237-249.

38 Dann S. E., Weller M. T., Currie D. B. The Synthesis and Structure of  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  // *Journal of solid state chemistry*. - 1991. - V. 92. - P. 237-24.

39 Dann S. E., Weller M. T., Currie D. B., Thomas M. F., Rawwas A. D. Structure and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  studied by neutron diffraction and mössbauer spectroscopy // *J. Mater. Chem.* - 1993. - V. 3. № 12. - P. 1231-1237.

40 Fossdal A., Einarsrud M.A., Grande T. Phase equilibria in the pseudo-binary system  $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  // *J. Solid State Chem.* - 2004. - V. 177. - P. 2933-2942.

41 Veith G. M., Chen R., Popov G., Croft M., Shokh Y., Nowik I., Greenblatt M. Electronic, magnetic and magnetoresistance properties of the  $n=2$  Ruddlesden-Popper phases  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ . ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) // *J. Solid State Chem.* - 2002. - V. 166. - P. 292-304.

- 42 Mori K., Kamiyama T., Kobayashi H., Torii S., Izumi F., Asano H. Crystal structure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  // *J. Phys. Chem. Solids*. - 1999. - V. 60. - P. 1443-1446.
- 43 MacChesney J. B., Williams H. J., Sherwood R. C., Potter J. F. Magnetic interaction of the system  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,00-6,90}$  // *Mat. Res. Bull.* - 1966. - V. 1. - P. 113-122.
- 44 Dann S. E., Weller M. T., Currie D. B. Structure and oxygen stoichiometry in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-y}$ ,  $0 \leq y \leq 1$  // *J. Solid State Chem.* - 1992.- V. 97. - P. 179-185.
- 45 Rosell M. D., Abakumov A.M., Tendello G. V., Lomakov M. V., Istomin S. Ya., Antipov E. V. Transmission electron microscopic study of the defect structure in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+\delta}$  compounds with variable oxygen content // *Chem. Mater.* - 2005. - V. 17. - P. 4717-4726.
- 46 Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., Hervieu M., Raveau B. Oxygen nonstoichiometry in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ : the derivatives  $[\text{Sr}_8\text{Fe}_{12}\text{O}_{26}]^*[\text{Sr}_2\text{Fe}_3\text{O}_6]_n$  // *Chem. Mater.* - 2004. - V. 16. - P. 5006-5013.
- 47 Perez O., Mellenne B., Retoux R., Raveau B. Hervieu M. A new light on the iron coordination in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ : super space formalism and structural mechanism // *Solid State Sci.* - 2006. - V. 8. - P. 431-443.
- 48 Xia Y., Armstrong T., Prado F., Manthiran A. Sol-gel synthesis, phase relation and oxygen permeation properties of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) // *Solid State Ionics*. - 2000. - V. 130. - P. 81-90.
- 49 Obradors X., Solans X., Samaras D., Rodriguez J., Pernet M., Font-Altaba M. Crystal structure of strontium hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  // *J. Solid State Chem.* - 1988. - V. 72. - P. 218-224.
- 50 Augustin C. O., Berchmans L. J., Selvan R. K. Structural, electrical and electrochemical properties of co-precipitated  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  // *Materials Letters* - 2004. - V. 58. - P. 1260–1266.
- 51 Berbenni V., Marini A. Solid state synthesis of strontium oxoferrates from the mechanically activated system  $\text{SrCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  // *Materials Research Bulletin* – 2002. - V. 37. - P. 221-234.
- 52 Bakkena E., Stølena S., Norbya T., Glenneb R., Budd M. Redox energetics of  $\text{SrFeO}_{3\delta}$  — a coulometric titration study // *Solid State Ionics* – 2004. - V. 167. - P. 367–377.
- 53 Zi Z. F., Sun Y. P., Zhu X. B., Yang Z. R., dai J. M., Song W. H. Structural and magnetic properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2008.- V. 320. - P. 2746–2751.
- 54 Moria K., Kamiyamab T., Kobayashic H., Toriib S., Izumid F., Asano H. Crystal structure of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 1999. - V.60. - P. 1443–1446.
- 55 Waerenborgh J.C., Tsipis E.V., Auckett J.E., Ling C.D., Kharton V.V. Magnetic structure of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  brownmillerite by single-crystal Mössbauer spectroscopy // *Journal of Solid State Chemistry* – 2013. - V.205. - P. 5–9.
- 56 Kharton V.V., Patrakeev M.V., Tsipis E.V., Avdeev M., Naumovich E.N., Anikina P.V., Waerenborgh J.C. Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity, and anodic behavior of Mo-substituted  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  // *Solid State Ionics* – 2010. - V.181. - P. 1052–1063.

57 Ling Y., Guo T., Zhang X., Budiman R. A., Fujimaki Y., Nakamura T., Lin B., Kawada T., Amezawa K. Evaluation of electrical conductivity and oxygen diffusivity of the typical Ruddlesden-Popper oxide  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  // *Ceramics International* – 2017. - V.43. - P. 16264–16269.

58 Hancock C. A., Herranz T., Marco J. F., Berry F. J., Slater P. R. Low temperature fluorination of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$  with polyvinylidene fluoride: An X-ray powder diffraction and Mossbauer spectroscopy study // *Journal of Solid State Chemistry* – 2012. - V.186. - P. 195–203.

59 Shilova Y. A., Patrakeev M. V., Mitberg E. B., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Poepelmeier K. R. Order-Disorder Enhanced Oxygen Conductivity and Electron Transport in Ruddlesden-Popper Ferrite-Titanate  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6+d}$  // *Journal of Solid State Chemistry* – 2002. - V.168. - P. 275–283.

60 Bae, H., Singh, B., Kim, I., Im, H., Song, S. Thermodynamic Quantities and Defect Chemical Properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165. – P. F641-F651.

61 Bae, H., Hong, J., Singh, B., Srivastava, A. K., Joo, J., Song, S. Investigations on Defect Equilibrium, Thermodynamic Quantities, and Transport Properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 166. – P. F180-F189.

62 Аксенова Т. В. Фазовые равновесия, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах La-Sr-Co-Me-O (Me=Fe, Ni): канд. диссертация. / УрГУ, Екатеринбург, 2007. - 144 с.

63 Ying X.N. Charge order suppression in oxygen nonstoichiometric  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$  // *Solid State Communications* – 2013. –V.169. – P.20–23.

64 Yoo J., Park C.Y., Jacobson A.J. Determination of the equilibrium oxygen non-stoichiometry and the electrical conductivity of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-x}$  // *Solid State Ionics.* –2004. –V. 175. – P. 55–58.

65 Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L. [et al.]. p-Type electron transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  at high temperatures // *J. of Solid State Chemistry.* –2005. –V. 178. – P. 921–927.

66 Cheng J., Navrotsky A. Thermochemistry of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  Solid Solutions ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0.0 \leq \delta \leq 0.5$ ) // *J. Mater. Chem.* –2005. –V. 17. – P. 2197–2207.

67 Sogaard M., Hendriksen P.V., Mogensen M. Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite // *J. of Solid State Chemistry.* –2007. –V. 180. – P. 1489–1503.

68 Mogi M., Inoue Y., Arao M., Koyama Y. Features of structural phase transition in  $\text{La}_{1-x}\text{SrFeO}_3$  // *Physica C.* –2003. –V. 392–396. – P. 295–299.

69 Elshof J. E., Iankhorst M. H. R., Bouwmeester H. J. M. Oxygen Exchange and Diffusion Coefficients of Strontium-Doped Lanthanum Ferrites by Electrical Conductivity Relaxation // *J. Electrochem. Soc.* –1997. –V. 144. No. 3 – P. 1060-1067.

70 He F., Li X., Zhao K., Huang Z., Wei G., Li H. The use of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane // *Fuel*. –2013. –V. 108. – P. 465–473.

71 Patrakeev M.V., Bahteeva J.A., Mitberg E.B., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Poepelmeier K.R. Electron/hole and ion transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. –2003. –V. 172. – P. 219–231.

72 Hansen K. K. Electrochemical reduction of nitrous oxide on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites // *Materials Research Bulletin*. –2010. –V. 45. – P. 1334–1337.

73 Kuhn M., Hashimoto S., Sato K., Yashiro K., Mizusaki J. Oxygen nonstoichiometry, thermochemical stability and lattice expansion of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics*. –2011. –V. 195. – P. 7–15.

74 Zhao K., He F., Huang Z., Zheng A., Li H., Zhao Z.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas // *Chinese Journal of Catalysis*. –2014. –V. 35. – P. 1196–1205.

75 Wu H., Xia Z., Zhang X., Huang S., Wei M., Yang F., Song Y., Xiao G., Ouyang Z., Wang Z.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  solid solutions in magnetic field // *Ceramics International*. –2018. –V. 44. – P. 146–153.

76 Silvaa R. B., Soares J. M., Costaa J. A. P., Araújo J. H., Rodriguesc A. R., Machado F. L. A. Local iron ion distribution and magnetic properties of the perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. –2018. –V. 466. – P. 306–310.

77 Fan K., Qin H., Wang L., Ju L., Hu J.  $\text{CO}_2$  gas sensors based on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  nanocrystalline powders // *Sensors and Actuators B*. –2013. –V. 177. – P. 265–269.

78 Sereda V. V., Tsvetkov D. S., Ivanov I. L., Zuev A. Yu. Interplay between chemical strain, defects and ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  materials // *Acta Materialia*. –2019. –V. 162. – P. 33–45.

79 Kim M. Ch., Park S. J., Haneda H., Tanaka J., Shirasak Sh. High temperature electrical conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x > 0.5$ ) // *Solid State Ionics*. –1990. –V. 40/41. – P. 239–243.

80 Dann S. E., Currie D. B., Weller M. T. The effect of oxygen stoichiometry on phase relations and structure in the system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.5$ ) // *Solid State Chemistry*. –1994. –V. 109. – P. 134–144.

81 Mizuzaki J., Yoshihiro M., Yamauchi Sh., Fueki K. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  // *Solid State Chemistry*. –1985. –V. 58. – P. 257–266.

82 Attaoua M., Beriala S., Omari M. Defect chemistry and physical properties of  $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$  (Ln: La, Pr) // *Journal of Saudi Chemical Society*. –2012. –V. 16. – P. 91–95.

83 Ahmad I., Akhtar M. J., Siddique M., Iqbal M., Hasan M. M. Origin of anomalous octahedral distortions and collapse of magnetic ordering in  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 8901–8909.

- 84 Qiu L., Ichikawa T., Hirano A., Imanishi N., Takeda Y.  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. - 2003. - V.158. - P. 55–65.
- 85 Kharton V. V., Patrakeeve M. V., Waerenborghd J. C., Kovalevskya A. V., Pivaka Y. V., Gaczyn'ki P., Markovc A. A., Yaremchenkoa A. A. Oxygen nonstoichiometry, Mossbauer spectra and mixed conductivity of  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 2007. - V. 68. - P. 355–366.
- 86 Piao J., Sun K., Zhang N., Chen X., Xu S., Zhou D. Preparation and characterization of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. - 2007. - V.172. - P. 633–640.
- 87 Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Jacob K. Crystal structure and thermal and electrical properties of the perovskite solid solution  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) // *Solid State Ionics*. - 2002. - V. 149. - P. 227–236.
- 88 Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Thomas J.K. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) // *Materials Science and Engineering B*. - 2002. - V.90. - P. 278–286.
- 89 Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Urusova A.S., Cherepanov V.A. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and conductivity of  $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$  oxides // *Solid State Ionics*. - 2016. - V. 295. - P. 96–103.
- 90 Blasco J., Stankiewicz J., Garcí'a J. Phase segregation in the  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  series. // *Journal of Solid State Chemistry* - 2006. - V. 170. - P. 898-908
- 91 Lu X., Chen Y., Ding Y., Lin B. A cobalt-free  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  -  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells // *International journal of hydrogen energy*. - 2012.- V. 37. - P. 8630-8634.
- 92 Baek S.-W., Kim J. H., Bae J. Characteristics of  $\text{ABO}_3$  and  $\text{A}_2\text{BO}_4$  (A=Sm, Sr; B=Co, Fe, Ni) samarium oxide system as cathode materials for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell // *Solid State Ionic*. - 2008. - V.179. - P. 1570-1574.
- 93 Jung W.H. Variable range hopping conduction in  $\text{Gd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  // *Physica B*. - 2001. - V. 304. - P. 75–78.
- 94 Ren Y. , Küngas R. , Gorte R. J., Deng C. The effect of A-site cation (Ln=La, Pr, Sm) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites // *J. Solid State Chem*. - 2012. - V. 212. - P. 47–54.
- 95 Uhm Y. R., Sur J. Ch., Kim Ch. S. Magnetic properties and Mossbauer studies of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  (x=0.25, 0.75) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2000. - V. 215-216.- P. 554-556.

- 96 Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of complex oxides in the  $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  system // *Journal of Solid State Chemistry*. -2017. - V. 251.- P. 70–78.
- 97 Singh S., Singh D. Effect of increasing Sr content on structural and physical properties of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type phase  $\text{GdSrFeO}_4$  // *Ceramics International*. -2017. - V. 43.- P. 3369–3376.
- 98 Shimada M., Koizumi M. Mossbauer effect of  $\text{SrLnFeO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) // *Mat. Res. Bull.* –1976. –V.11. – P. 1237–1240.
- 99 Christopher J., Swamy C.S. Studies on the catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  on  $\text{LnSrFeO}_4$ , ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ ) // *J. of Molecular Catalysis*. –1991. –V.68. – P.199–213.
- 100 Kawanaka H., Bando H., Mitsugi K. [et al.]. Field induced magnetic structure transition of  $\text{LaSrFeO}_4$  // *Physica B*. –2003. –V. 329-333. – P. 797–798.
- 101 Soubeyroux J.L., Courbin P., Fournes L. [et al.]. La Phase  $\text{SrLaFeO}_4$ : Structures Cristalline et magnetique // *J. of Solid State Chemistry*. –1980. –V. 31. – P. 313–320.
- 102 Gupta S., Verma M.K., Singh D. Effect of A cation size on structural, magnetic and electrical properties of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type oxide  $\text{LaSrFeO}_4$  // *Ceramics International*. –2016. –V. 42. – P. 18418–18424.
- 103 Fujihara S., Nakata T., Kozuka H., Yoko T. The effects of substitution of alkaline earths or Y for La on structure and electrical properties of  $\text{LaSrFeO}_4$  // *Solid state chemistry*. –1995. –V. 115. – P. 456 – 463.
- 104 Singh S., Singh D.  $\text{LaSrFeO}_4$  nano powders synthesized by different combustion methods: Effect of fuel/particle size // *Ceramics International*. –2016. –V. 42. – P. 15725 – 15731.
- 105 Wang Y., Nie H., Wang S., Wen T., Guth U., Valshook V.  $\text{A}_{2-\alpha}\text{A}'\text{BO}_4$ -type oxides as cathode materials for IT-SOFCs ( $\text{A}=\text{Pr}, \text{Sm}$ ;  $\text{A}'=\text{Sr}$ ;  $\text{B}=\text{Fe}, \text{Co}$ ) // *Materials Letters*. - 2006. - V.60. - P. 1174-1178.
- 106 Jennings A. J., Skinner S. J. Thermal stability and conduction properties of the  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4+\delta}$  system // *Solid State Ionic*. - 2002. - V.152-153. - P. 663-667.
- 107 Jennings A. J., Skinner S. J., Helgason O. Structural properties of  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4+\delta}$  at high temperature and under reducing conditions // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2003. - V. 175. - P. 207–217.
- 108 Samaras D., Buisson G. Croissance dans le flux de monocristaux de  $\text{SrNdFeO}_4$  et  $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ . // *J. of Crystal Growth*. –1976. –V. 32. – P. 332–334.
- 109 Chen H., Sun X., Xu X. Ruddlesden-Popper compounds  $(\text{SrO})(\text{LaFeO}_3)_n$  ( $n=1$  and  $2$ ) as p-type semiconductors for photocatalytic hydrogen production // *Electrochimica Acta*. –2017. –V. 252. – P. 138–146.

110 Velinov N., Brashkova N., Kozhukharov V. Synthesis, structure and conductivity of layered perovskites // *Ceramics Silikáty*. –2005. –V. 249 (1) – P. 29-33.

111 Zvereva I. A., Otrepina I. V., Semenova V. G., Tugova E. A., Popova V. F., Gusarov V. V. Mechanism of Formation of the Complex Oxide  $Gd_2SrFe_2O_7$  // *Russian journal of general chemistry*. –2007. –V. 77 (6) – P. 973-978.

112 Sheshko, T.F., Kryuchkova, T.A., Serov, Yu.M., Chislova, I.V., Zvereva, I.A. New Mixed Perovskite-Type  $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$  Catalysts for Dry Reforming of Methane, and Production of Light Olefins // *Catalysis in Industry*. – 2017. – V. 9. № 2. – P. 162–169.

113 Gurusinghe N., de la Figuera J., Marco J., Thomas M. F., Berry F. J., Greaves C. Synthesis and characterisation of the  $n = 2$  Ruddlesden–Popper phases  $Ln_2Sr(Ba)Fe_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Eu$ ) // *Materials Research Bulletin*. - 2013. - V. 48. - P. 3537–3544.

114 Ling Y., Wang F., Okamoto Y., Nakamura T., Amezawa K. Oxygen nonstoichiometry and thermodynamic quantities in the Ruddlesden–Popper oxides  $La_xSr_{3-x}Fe_2O_{7-\delta}$  // *Solid State Ionics*. - 2016. - V. 288. - P. 298–302.

115 Sharma I. B., Singh D., Magotra S. K. Effect of substitution of magnetic rare earths for La on the structure, electric transport and magnetic properties of  $La_2SrFe_2O_7$  // *Journal of Alloys and Compounds*. - 1998. - V. 269. - P. 13–16.

116 Chaianansutcharit S., Hosoi K., Hyodo J. [et al.]. Ruddlesden-Popper oxide of  $LnSr_3Fe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) for active cathodes of low temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Materials Chemistry A*. –2015. – V. 3, №. 23. – P. 12357–12366.

117 Kuzushitaa K., Morimotoa S., Nasua S., Kawasakib S., Takano M. Charge disproportionation and magnetic order of Fe in  $LaSr_3Fe_3O_{10}$  // *Solid State Communications*. –2002. – V. 123. – P. 107–111.

118 Zhang G., Li Q., Cao J., Cui M. Defect structure and electrical properties of  $LaSr_3Fe_3O_{10-d}$  // *Journal of rare earths*. –2010. – V. 28. – P. 270-273.

119 Tsipis E. V., Naumovich E. N., Patrakeev M. V., Kharton V. V. Oxygen intercalation in Ruddlesden-Popper type  $Sr_3LaFe_3O_{10-d}$  // *Materials Letters*. –2018. – V. 218. – P. 325–328.

120 Armstrong T., Prado F., Manthiram A. Synthesis, crystal chemistry, and oxygen permeation properties of  $LaSr_3Fe_{3-x}Co_xO_{10}$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ) // *Solid State Ionics*. –2001. – V. 140. – P. 89–96.

121 Jantsky L., Okamoto H., Thomas M., Karen P., Hauback B. C., Rosseinsky M. J., Fjellvag H. Complex magnetic behavior in the  $PrSr_3(Fe_{1-x}Co_x)_3O_{10-\delta}$   $n = 3$  Ruddlesden–Popper-type solid solution with high valent cobalt and iron // *Chem. Mater.* –2014. – V. 26(2) – P. 886-897.

122 Lee K. T., Manthiram A.  $LaSr_3Fe_{3-y}Co_yO_{10-d}$  ( $0 \leq y \leq 1.5$ ) intergrowth oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Chem. Mater.* –2006. – V. 18 – P. 1621-1626.

123 Kim J.-H., Lee K.-T., Kima Y. N., Manthiram A. Crystal chemistry and electrochemical properties of  $\text{Ln}(\text{Sr},\text{Ca})_3(\text{Fe},\text{Co})_3\text{O}_{10}$  intergrowth oxide cathodes for solid oxide fuel cells // *Journal of Materials Chemistry*. –2011. – V. 21 – P. 2482-2488.

124 Lechevallier L., Le Breton J. M., Morel A., Teillet J. Structural and magnetic properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrites synthesised by a ceramic process // *J. Alloys and Comp.* - 2003. - V. 359. - P 310–314.

125 Lechevallier L., Le Breton J. M., Wang J. F. Harris Structural analysis of hydrothermally synthesized  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrites // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. - 2004. - V. 269. - P. 192–196.

126 Breton, J.-M. Le, Seifert, D., Töpfer, J., Lechevallier, L. A Mössbauer investigation of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) M-type hexaferrites // *Physica B*. – 2015. – V. 470–471. – P. 33–38.

127 Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* - 1976. - A. 32. - P. 751-767.

128 Cottrell T. L. *The Strengths of Chemical Bonds*. - L: Butterworth, London, 1958. - P. 310.