

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова

УДК 544.22

На правах рукописи

КАЙКЕНОВ ДАУЛЕТХАН АСАНОВИЧ

Синтез и исследование электрофизических свойств новых неорганических соединений на основе смешанных оксидов РЗЭ, переходных, щелочных, щелочноземельных металлов

6D060600 - Химия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
доктор технических наук, профессор
Омаров Хылыш Бейсенович

доктор химических наук, профессор
Мустафин Едиге Суиндинович

доктор химических наук, Карлов
университет Хавличек Давид

Республика Казахстан
Караганда, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Общие сведения. Особенности строения сложных оксидов со структурой перовскита с ионами переходных металлов	10
1.2 Структура неискаженного перовскита	11
1.3 Искажение структуры перовскита за счет качания октаэдров	13
1.4 Свойства кристаллов со структурой перовскита и их применение	22
1.5 Дефектная структура сложных оксидов	26
1.6 Диффузия в твёрдых оксидах	30
1.7 Теория твердофазного синтеза	31
1.8 Проводимость твёрдых оксидов	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
2.1 Приготовление сложных оксидов	37
2.2 Термическая обработка и спекание образцов	38
2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	38
2.4 Измерение удельной электропроводности двухэлектродным методом	43
2.5 Измерение удельной электропроводности методом электрохимического импеданса	44
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	54
3.1 Рентгенографическое исследование соединений $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3.5}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)	54
3.2 Рентгенографическое исследование соединений $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, M^{I} – Li, Na, K)	68
3.3 Исследование температурной зависимости проводимости в интервале 25-650°C. Исследование процессов переноса заряда и массы в полученных соединениях	76
3.4 Исследование электропроводности образцов методами электрохимического импеданса	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	96
ПРИЛОЖЕНИЯ	102

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации используются ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Схема организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.9-95 (ИСО 214-76) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.54-88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования.

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 23932-90 Е. Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные.

ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 6433.1—71 Материалы электроизоляционные твердые. Условия окружающей среды при подготовке образцов и испытании.

ГОСТ 6433.2—71 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении.

ГОСТ 21515—76 Материалы диэлектрические. Термины и определения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- эВ - электрон-вольт
ЭЯ - элементарная ячейка
КЧ – координационное число
эВ – электрон-вольт (1 эВ = 96,5 кДж/моль)
РЗЭ – редкоземельный элемент
ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент
СИП суперионный проводник
Ос.ч., х.ч. – квалификация веществ «особо чистый», «химически чистый»
РФА – рентгенофазовый анализ
ЭДС – электродвижущая сила
КЧ – координационное число
 E_a – энергия активации, эВ
 $[V_O]$, $V_O^{\bullet\bullet}$, V_O^X – структурная вакансия кислорода
 O_O^X , $O_i^{\bullet\bullet}$, $O_{V_O}^{\bullet\bullet}$ – ион кислорода на месте кислорода, в междузлии, на месте вакансии
 e^{\bullet} – электрон
 h^{\bullet} – дырка
 V_i^X – междузлие
 M – молярная масса формульной единицы твердого раствора, г/моль
 N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹)
 V – объем элементарной ячейки, рассчитанный по данным РФА, см³
 σ – общая удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹
 h – высота образца, см
 S – площадь основания образца, см²
 R – сопротивление образца, Ом; R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К
 T – рабочая температура, К
 Z – импеданс
 U – напряжение, В
 I – ток, А
 δ – сдвиг фаз между напряжением и током; отклонение от стехиометрии
 $Re(Z)$ – реальная составляющая импеданса
 $Im(Z)$ – мнимая составляющая импеданса
 C – емкость, Ф
 ρ – теоретическая плотность, г/см³
 R_0 – объемное сопротивление, Ом
 C_0 – объемная емкость, Ф
 R_3 – зернограничное сопротивление, Ом
 C_i – концентрация носителей заряда компонента i , моль/л
 F – постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹ (1F = 96485 Кл·моль⁻¹)
 $\rho_{рен}$ – рентгеновская плотность, г/см³
 $\rho_{изм}$ – измеренная плотность, г/см³

r – ионный радиус, нм; средняя длина перескока, м
 a – параметр кубической ячейки, Å
 e – заряд, Кл

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена синтезу и исследованию электрофизических свойств новых материалов - сложных оксидов кобальта, железа, РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов.

Сложные оксиды получены твердофазным синтезом по керамической технологии, методом РФА установлен фазовый состав, определены параметры кристаллической решетки и предположительный фазовый состав с учетом сдвига параметров. Проведены измерения температурной зависимости проводимости методом электрохимического импеданса при вариации температуры.

В качестве основных физико-химических методов исследования в работе использованы: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, метод электрохимического импеданса, методы измерения температурной зависимости электрической проводимости.

Актуальность темы исследования. Одной из первоочередных задач химии, химической технологии и материаловедения является поиск новых соединений и исследование их химических и физико-химических свойств, пригодных к применению в области микроэлектроники и наукоемкой технологии.

Перспективными объектами в теоретическом и практическом плане следует назвать сложные оксидные соединения на основе оксидов переходных металлов и редкоземельных элементов типа ABX_3 со структурой перовскита или близкой к ней. К ним принадлежат ферриты и кобальтиты и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных элементов. В настоящее время такие соединения нашли широкое применения в различных областях благодаря наличию широкого спектра интересных свойств. Высокие температуры плавления, большая величина электропроводности в широком интервале температур, электронный характер проводимости, магнитные и сверхпроводящие свойства, совместимость с твердыми электролитами. Кобальтиты лантана нашли применение в качестве мало поляризуемого электрода в высокотемпературных топливных элементах на основе диоксида циркония, а также как катализатор - заменитель платины при окислении СО в выхлопных газах автомобилей. Перспективными материалами, применяемыми в запоминающих устройствах и магнитооптических приборах, являются ферриты с цилиндрическими магнитными доменами. Кроме того, ферриты бария, стронция и др. применяют в качестве магнитотвердых материалов, т.е. постоянных магнитов.

Учеными химического факультета КарГУ им. Е.А. Букетова накоплен определенный экспериментальный материал по синтезу сложных оксидов и исследованию структуры методами РФА и изучению их термодинамических и электрофизических свойств. Данное исследование стало логическим продолжением целого ряда работ, нацеленных и на синтез новых сложных

оксидов с заданной кристаллической и дефектной структурой, заранее запрограммированными свойствами для применения их в разнообразных технических устройствах.

Целью работы является синтез и исследование электрофизических свойств новых материалов - сложных оксидов кобальта, железа, РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов.

В связи с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- разработка технологии синтеза новых соединений;
- установление фазового состава методом РФА и кристаллической структуры, индцирование порошковых дифрактограмм, определение трансляционной симметрии, параметров кристаллической решетки;
- измерение температурной зависимости электропроводностей новых соединений;
- исследование электропроводности новых соединений методом электрохимического импеданса.

Объекты исследования: сложные оксиды состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

Предмет исследования: кристаллическая структура сложных оксидов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) их дефектная структура и электропроводность.

Научная новизна исследования.

В работе впервые:

- синтезированы сложные оксиды состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$);
- установлены симметрии и параметры кристаллических решеток новых соединений;
- исследованы термические зависимости электропроводности новых соединений;
- определены энергии активации электрической проводимости новых соединений.

Связь диссертационной работы с планом НИР и государственными программами.

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической и технической химии и в лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы исследования» КарГУ им Е.А. Букетова и в рамках научного проекта по грантовому финансированию МОН РК по теме «Разработка технологии синтеза и физико-химическое исследование новых материалов перспективных для твердо-оксидных топливных элементов применяемых в водородной энергетике» (№ гос. регистр. 0115РК00932) на 2015-2017 годы. Часть исследований проводимости новых соединений провели в Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, институте естественных наук и математики на кафедре неорганической химии.

Теоретическая значимость исследования.

Передовые оксидные материалы со смешанной электронной и кислородной и ионной проводимостью играют в настоящее время очень важную роль во многих каталитических и магнитных системах, в устройствах преобразования энергии. Среди этих многофункциональных материалов наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 содержащие в узлах А лантаноид, а в узлах В – атомы 3d-металла. Одними из самых перспективных материалов в данном классе являются сложные оксиды со структурой перовскита на основе кобальта и лантана. Эти соединения представляют собой абсолютных лидеров, как по масштабу применения, так и по вниманию к ним со стороны исследователей. В последнее время с нарастающей интенсивностью изучаются двойных перовскитов $ABaV_2O_{6-\delta}$, где А-лантаноид, В – Fe, Co. До настоящего момента внимание в основном было сосредоточено на перовскитах, в которых редкоземельный элемент замещен на щелочноземельные металлы, главным образом, стронций. Систематических исследований новых перовскитоподобных фаз в которых частично изоморфно замещены часть ионов подрешетки А практически не проводилось. Однако такое изоморфное замещение приводит к существенному изменению практически всех целевых характеристик этих соединений, таких как магнитные, электрические и каталитические свойства. Такие сложные оксиды до сих пор исследовались только в структурном и прикладном аспектах, поэтому сведения о таких фундаментальных свойствах, как дефектная структура и электрическая проводимость крайне ограничены. В связи с этим, комплексное систематическое исследование перовскитов, допированных по А-подрешетке является весьма актуальной задачей.

Практическая значимость исследования. Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой привлекают внимание огромного числа исследователей по всему миру как перспективные материалы для создания электрохимических, каталитических и магнитных устройств. В настоящее время проведено много исследований взаимосвязи состав – свойства оксидов ABO_3 и $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где А – катион РЗЭ, катионы Ca, Sr, Ba; а В - катион переходного металла. Одна из перспективных областей применения таких оксидов – катодные материалы в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ). Однако материалы с наилучшими электрокаталитическими характеристиками, такие, например, как $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1$ и $0.5 \leq y \leq 1$), обладают низкой химической стабильностью и неприемлемо высоким коэффициентом термического расширения (КТР), что делает невозможным их использование в качестве катодного материала для твердооксидного топливного элемента. Целью данной работы является синтез и исследование новых перспективных материалов катодов ТОТЭ - сложных оксидов кобальта и железа.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальных работ, анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов и их теоретическом обосновании.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и региональных конференциях, в том числе на Международной научно - практической конференции, посвященной 90-летию Е.А. Букетова (27-28 марта), Караганда 2015; Международной научной конференции, посвященной 90-летию академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Е.А. Букетова Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. Караганда, 2015; Международной научной конференции “Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации” (Сагиновские чтения №7), посвященной 100-летию со дня рождения академика А. С. Сагинова (10-11 декабря 2015 г.) Караганда; Theoretical and experimental chemistry: Abstracts of the VIth International scientific conf. (June 15-17, 2017), на зарубежной конференции IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 110 (2016).

Достоверность полученных в работе результатов и выводов подтверждается применением комплекса взаимодополняющих методов (рентгеноструктурные методы, методы измерения температурной зависимости электрического сопротивления и электрохимического импеданса), хорошей корреляцией результатов экспериментальных исследований, полученных разными методами; применением современных методов цифровой обработки результатов, их внутренней непротиворечивостью. Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждается также при их сравнительном анализе с известными редкими в литературе результатами выполненных исследований и разработок.

Публикации.

Основные результаты исследований изложены в соавторстве в 10 научных работах, в том числе 3 статей в республиканских специализированных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 2 статьи в международном научном журнале входящим в базу данных Thomson Reuters “Inorganic Materials” (Россия), а также материалы и тезисы 3 докладов на республиканских и международных научных конференциях, в материалах 1 зарубежной конференции. Получен патент РК на изобретение. Заявка № 2015/1262.1 «Способ получения сложных перовскитоподобных оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов общей формулой $\text{LnMeCoO}_{3,5}$, где Ln- редкоземельный металл, Me – щелочноземельный металл».

Структура диссертации. Диссертация изложена на 107 страницах машинописного текста и включает введение, 3 раздела, заключение, 22 таблицы, 58 рисунков, список использованных источников из 101 наименования и 2 приложений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности строения сложных оксидов с ионами переходных металлов

В последние годы возобновился интерес к исследованию физико-химических свойств сложных оксидов редкоземельных элементов, щелочных, щелочноземельных металлов и переходных элементов со структурой перовскита. Это обусловлено наличием у этих объектов особых магнитных, электрических свойств, заметной электрохимической и каталитической активности. Сложные оксиды со структурой перовскита широко используются в качестве электродных материалов для топливных элементов с твердым электролитом, для изготовления керамических мембран при получении чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники – спинтроники [1–6]. Многие из них обладают замечательными сегнетоэлектрическими свойствами. Эти качества, а также простота технологии их получения, химическая устойчивость, инертность, не гигроскопичность, высокая температура плавления, возможность изменения основных электрофизических параметров в широких пределах соотношением компонентов, введением модификаторов, изменением формы и размеров кристаллитов обеспечили оксидам сложного состава со структурой перовскита широкое применение в разнообразных технических устройствах. Наличие указанных свойств объясняется, что спиновые и орбитальные моменты ионов РЗЭ с незаполненными 4f-оболочками не скомпенсированы, имеется сильное f-d взаимодействие. Кристаллическая решетка оксидной шпинели представляет собой плотноупакованную структуру анионов. Из кристаллографии известно что в плотноупакованной решетке различают два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические. Тетраэдрические поры окружены четырьмя атомами, а октаэдрические – шестью шарами-атомами. Расположение металлов в порах, влияния атомов кислорода на электронное состояние катионов с тетраэдрическим и октаэдрическим окружениями рассмотрена в работах [7-11].

В работе [12] использованы традиционные подходы к структуре перовскита как плотнейшей упаковке жестких шаров ионов или укладке правильных октаэдров, на основе которых обобщен опыт по синтезу двойных и тройных оксидов со структурой перовскита, уточнены и расширены и дополнены условия существования структуры типа перовскита. Разработана систематика и рассмотрены особенности строения более сложных оксидов.

В обзоре [13] основе известных структурных данных о строении перовскитоподобных кристаллов построена система взаимного родства (иерархия) между различными структурными типами. При этом все рассматриваемые типы перовскитоподобных структур характеризуются общим признаком родства — наличием слоев, пакетов или каркасов из связанных вершинами октаэдров BX_6 (B — катион, X — анион) или их остатков в виде пирамид BX_5 или квадратов BX_4 в анион-дефицитных соединениях. Эти пакеты в слоистых структурах объединены между собой разными промежуточными

блоками. В монографии [14] выполнен обзор сложных оксидов со структурой перовскита и приведены примеры их применения в качестве кислородных мембран, катализаторов, указаны перспективные соединения магнитными и электрическими свойствами. Подробное описание различных аспектов оксидов перовскита и их применения в топливных элементах в качестве твердого электролита и электродных материалов представлено в книге Tatsumi Ishihara [15].

1.2 Структура неискаженного перовскита

Перовскиты относятся к классу сложных оксидов с общей химической формулой ABX_3 . В правильной, неискаженной структуре перовскита катионы типа А обычно больше по размерам, чем катионы типа В, и приблизительно совпадают по размерам с анионами Х. Рисунок 1 показывает, что в этой структуре перовскита катионы типа А окружены 12-ю анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружены 6-ю анионами и находятся в октаэдрической координации. Анионы Х окружены двумя катионами В и четырьмя катионами типа А. Такая идеальная кристаллическая структура перовскита относится к пространственной группе $Pm-3m$. Наиболее близким по своей структуре к данной модели является кубический перовскит $SrTiO_3$ [16-17].

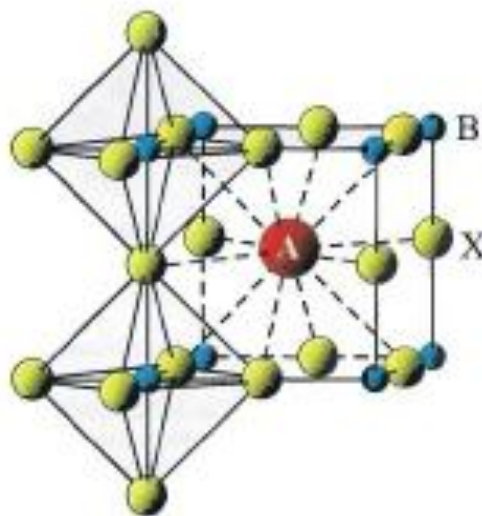


Рисунок 1 - Фрагмент структуры перовскита, показаны октаэдрическая координация иона В и кубооктаэдрическая координация иона А

Для изображения структуры перовскита кубическую Р ячейку обычно выбирают по ионам металла типа В, в которой ионы металла типа А находятся в центре элементарной ячейки, а анионы например ионы кислорода располагаются в центре каждого ее ребра. Структуру перовскита удобно изображать при помощи полиэдров: структурными мотивами в этом случае являются VO_6 -октаэдры, которые соединяются между собой по всем своим

вершинам, а между ними в пустотах, в виде кубооктаэдров расположены ионы металла типа А (рисунок 2).



Рисунок 2 - Полиэдрическая модель неискаженной структуры перовскита

Структуру перовскита согласно Н.В. Белову, можно рассматривать с точки зрения плотнейших упаковок. Анионы X и катионы типа А близкие по размерам, образуют кубическую плотнейшую упаковку, которую можно рассматривать, как упаковку образованной катионами X, в которой $\frac{1}{4}$ анионов заменена катионами А [18]. В пределах этой плотнейшей упаковки катионы типа В занимают $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот в позициях, не соприкасающихся с катионами типа А (рисунок 3).

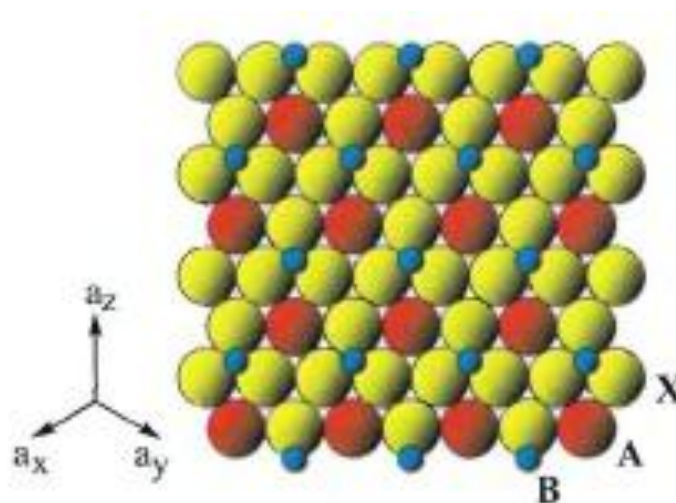


Рисунок 3 - Плотнупакованный слой в структуре перовскита

В этом случае структуру перовскита удобно изображать в виде кубической ячейки, в которой анионы X и катионы типа А располагаются по закону гранецентрированной ячейки (при этом катионы типа А центрируют только две противоположные грани), а катионы типа В центрируют 4 из 12 ребер ячейки (рисунок 4).

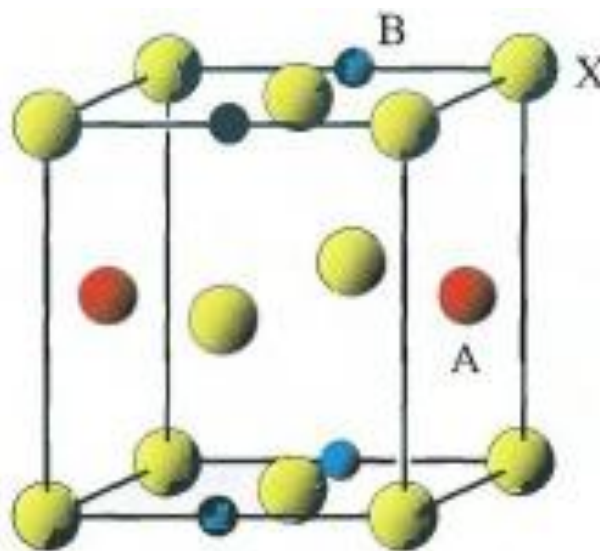


Рисунок 4 - Ячейка Браве для неискаженной структуры перовскита при выборе начала координат по анионам X

В структурном типе перовскита с обобщенной формулой ABX_3 могут кристаллизоваться большое множество химических соединений. В целом структура перовскита зависит от валентности аниона и определяет, какие катионы располагаются в структуре. В случае ионов водорода и галогенов (H, F, Cl, Br, I) катионы типа A также должны быть ионами щелочных металлов (Na, K, Rb). В качестве анионов могут выступать также и гидроксил-ионы OH^- , в этом случае как в структуре шёнфлисита $MgSn(OH)_6$, пространственная группа $Pn\bar{3}$, позиции типа A остаются пустыми, а позиции типа B заполняются 50% двухвалентных и 50% четырехвалентных катионов. В случае двухвалентного кислородного аниона уже возможно много комбинаций катионов, но их общая суммарная валентность должна быть равной шести. Возможные комбинации – это (0+6), (1+5), (2+4), и (3+3), например, (V^0+Re^{6+}), (K^++Nb^{5+}), ($Sr^{2+}+Ti^{4+}$) и ($La^{3+}+Fe^{3+}$).

В случае наличия в структуре иона Li^+ и ионов редкоземельных элементов или европия Eu^{2+} ионы типа A и B меняются позициями и образуется так называемая структура обратного перовскита BAX_3 , например в кристаллах $SrLiF_3$ или $EuLiH_3$. Встречаются и кристаллы, которые характеризуются антиперовскитовой структурой, в этом случае их химическая формула записывается XBA_3 . Например, в структуре Na_3OCl ион Cl^- окружен 12-ю ионами Na^+ , а ион O^{2-} находится в октаэдрической координации ионов Na^+ [19].

1.3 Искажение структуры перовскита за счет качания октаэдров

К структурному типу перовскита также принято относить соединения, испытывающие малые структурные искажения разных типов. Большая часть кристаллов со структурой перовскита кристаллизуется в более низкой симметрии, то есть фактически имеет место искажение кубической структуры.

Помимо кубических известны тетрагональные, гексагональные, ромбические, моноклинные фазы оксидов со структурой перовскита рисунок 5.

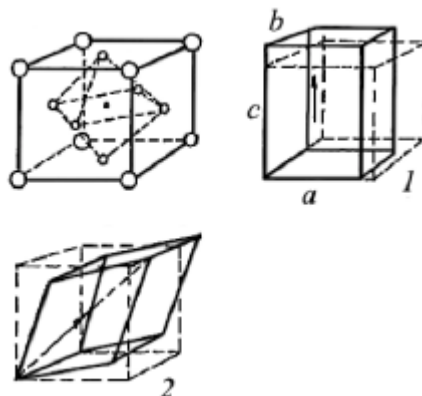


Рисунок 5 - Элементарная ячейка кубического перовскита и ее деформации при переходе в (1) тетрагональную и (2) ромбическую фазу

В таких соединениях должны сохраняться основные признаки правильной структуры, к которым относятся в первую очередь наличие трехмерного каркаса BO_6 октаэдров, связанных вершинами. Искажения самих октаэдров или их взаимного расположения в каркасе должны быть невелики [20-22].

Обширную группу соединений с искаженной структурой перовскита представляют сегнетоэлектрики и сегнетоэластики. Искажения структуры в таких соединениях обусловлены тем, что высокозарядные катионы, расположенные в кислородном окружении с высокой поляризуемостью, смещаются из центра октаэдров в одном из главных направлений вдоль векторов трансляций a, b, c . Если смещения этих ионов во всех октаэдрах параллельны, искаженные структуры принадлежат к полярным пространственным группам с тетрагональной, ромбической и ромбоэдрической симметрией. Смещения катионов из идеальных для кубической решетки положений в результате фазовых превращений приводит к появлению свойств ферроиков у кристаллов перовскита (спонтанной поляризуемости и спонтанной деформации). Высокозарядные ионы, наличие которых в структуре перовскита способствует возникновению сегнето- свойств, называют сегнетоактивными ионами [23, 24]. К сегнетоактивным ионам относят ионы переходных металлов с незаполненными d-оболочками (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+}).

Как было сказано ранее, в неискаженной структуре перовскита размер катионов типа А должен быть равен размеру анионов X, и в этом случае симметрия кристалла соответствует кубической пространственной группе $Rm-3m$. Так как в элементарной ячейке кубического кристалла длина диагонали грани в раз больше длины ребра ячейки (рисунок 1). А, значит, верно следующее соотношение: $(R_X + R_A) = \sqrt{2} (R_X + R_B)$. Обычно же в структуре перовскита катион типа А меньше аниона X, и радиус R_A не соответствует размерам кубооктаэдрического полиэдра, и кристаллическая структура

искажается. Данное несоответствие выражается так называемым фактором толерантности τ :

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2(R_B + R_X)}} \quad (1)$$

Для неискаженной структуры перовскита фактор толерантности $\tau = 1$, а для всех случаев искажений τ отклоняется от этого значения. Для структурного типа перовскита τ является хорошим критерием стабильности структуры и может принимать значения от 0,8 до 1,11. При $\tau < 0,8$ более стабильной оказывается структура ильменита, а при $\tau > 1,11$ структура перовскита заменяется гексагональной модификацией. Тем не менее, при определенных р-Т условиях эти структуры могут кристаллизоваться в структурном типе перовскита [25].

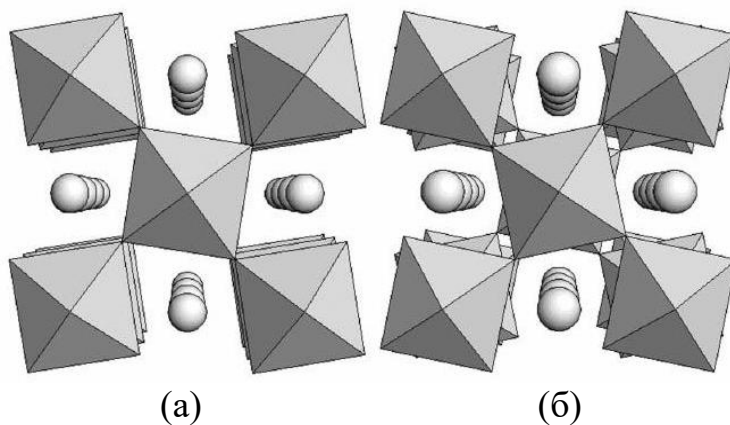
Перовскиты, кристаллизующиеся в пространственной группе $Pm-3m$, характеризуются фактором толерантности, близким к единице: $0,9 \leq \tau \leq 1,05$. Тем не менее, большая часть кристаллов со структурой перовскита кристаллизуются в более низкой симметрии.

Еще один тип искажений, наблюдающийся в соединениях со структурой перовскита, связан с взаимными разворотами октаэдров. Такой тип искажений называют ротационным. Вышеописанные искажения обусловлены нестабильностями кубической решетки по отношению к определенным модам колебаний. Даже в самом минерале перовските CaTiO_3 вследствие несоответствия иона Ca^{2+} размеру кубооктаэдрической полости происходит понижение симметрии до ромбической ($Pnma$) и при этом координационное число Ca^{2+} понижается с 12-ти до 8-ми. При этом искажение структуры происходит только за счет вращения (“качания”) TiO_6 октаэдров относительно друг друга, а сами октаэдры чаще всего остаются неискаженными. Поэтому считается, что такой тип искажения происходит в рамках того же структурного типа. Такие искаженные структуры удобно изображать в виде каркаса из связанных по вершинам октаэдров (рисунок 6). Данная группа искаженных перовскитов обладает более широким разбросом по фактору толерантности: $0,81 \leq \tau \leq 1,11$, а в кубическую фазу они могут перейти только при более высоких давлениях.

Таким образом, качание октаэдров BO_6 друг относительно друга происходит за счет изменения А-Х расстояний. Тем не менее, существует много различных вариантов таких искажений, и каждый вариант соответствует определенному координационному окружению вокруг катионов А. Стандартные обозначения, характеризующие каждый вид искажений, были впервые предложены Глейзером [26]. Другой способ обозначений был разработан Александровым [27]. Обозначения Глейзера используются чаще всего, поэтому они и будут рассмотрены ниже. Обозначения описывают качание октаэдров относительно трех осей декартовой системы координат,

совпадающих с координатными осями элементарной кубической ячейки. Буквы означают относительную амплитуду качания: например, использование букв a , b и c означает неравные амплитуды качания по всем трем осям. Также используются верхние индексы, которые показывают направление качания октаэдров. Если соседние октаэдры качаются в одну сторону, то есть в фазе, то над соответствующей буквой ставится знак “+”, а если октаэдры качаются в противофазе, то ставится “-”. Индекс “0” обозначает, что вдоль данной оси нет никакого качания.

На рисунке 6 изображены структуры, отвечающие искаженным системам $a^0a^0c^+$ и $a^0a^0c^-$, в которых качание происходит только вдоль оси z координатной системы. Из рисунка видно, что качание одного из октаэдров приводит к качанию на тот же угол четырех соседних октаэдров в том же слое. Но в результате качания поворачиваются и все октаэдры данного слоя. Сочленение октаэдров между слоями таково, что при качании октаэдра в одном слое, октаэдры в верхнем и нижнем слоях могут повернуться как в фазе (“+”), так и в противофазе (“-”) относительно этого слоя.



(а) – октаэдры в разных слоях поворачиваются в фазе; (б) – в противофазе

Рисунок 6 - Качание октаэдров в структуре перовскита вдоль координатной оси z

Все типы таких структур получаются качанием октаэдров из неискаженной перовскитовой структуры $a^0b^0c^0$. Всего Глейзер вывел 26 типов структур, относящиеся к 15-ти различным пространственным группам. Говард и Стоукс [28] провели теоретико-групповой вывод всех типов искажений, которые могут возникнуть при качании октаэдров относительно трех ортогональных координатных осей. При этом 8 типов из 26-ти, выведенных ранее Глейзером, оказались избыточными, так как они накладывали более высокую симметрию, чем та, которая определялась группой симметрии. В итоге получилось 15 различных типов, каждому из которых соответствует определенная группа симметрии (рисунок 7).

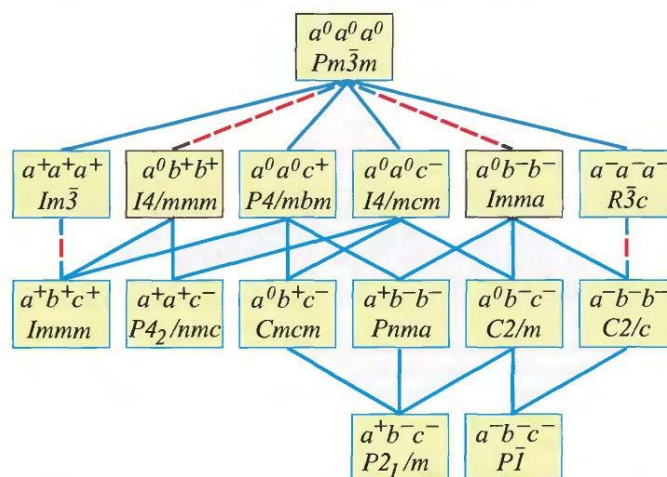


Рисунок 7 - Схема, показывающая связи между различными типами искажений

Примечание - Пунктирными линиями показаны фазовые переходы первого рода

Так как качание октаэдров искажает перовскитовую структуру, происходит удлинение трансляционных векторов и, следовательно, увеличение элементарной ячейки. Например, при искажении типа $a^0 a^0 c^-$ октаэдры поворачиваются только вдоль оси c , симметрия снижается до тетрагональной $I4/mcm$. Соотношение кубической и тетрагональной ячеек показано на рисунке 8. Новые параметры a и b ячейки не будут совпадать с прежними, а будут идти теперь по диагоналям старой ячейки и $a = b = \sqrt{2}a_p$, Так как октаэдры в слоях качаются в противофазе, то происходит удвоение параметра c , $c = 2a_p$.

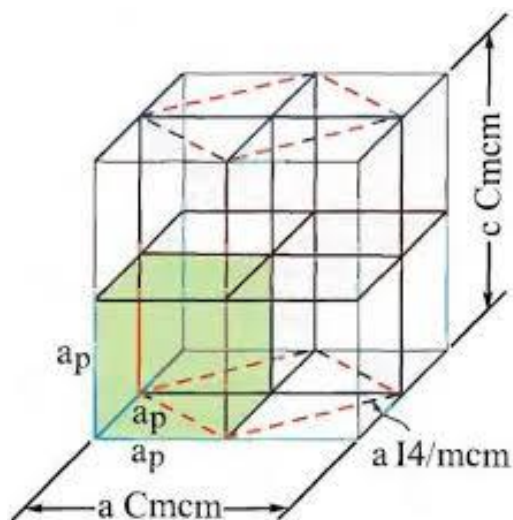


Рисунок 8 – Соотношение кубической $Pm-3m$, тетрагональной $I4/mcm$ и ромбической $Cmc2$ элементарных ячеек структуры перовскита

Объем ячейки учетверяется, $Z=4$. При наличии дополнительных качаний симметрия становится ромбической. Например, при искажении $a^0 b^- c^+$

(пространственная группа $Sm\bar{3}m$) новые трансляции совпадают с изначальными, но все параметры ячейки увеличиваются вдвое (рисунок 8). При искажении $a^+b^-c^-$ (группа $Pnma$) параметры a и b ячейки также выбираются по диагоналям кубической ячейки (рисунок 9).

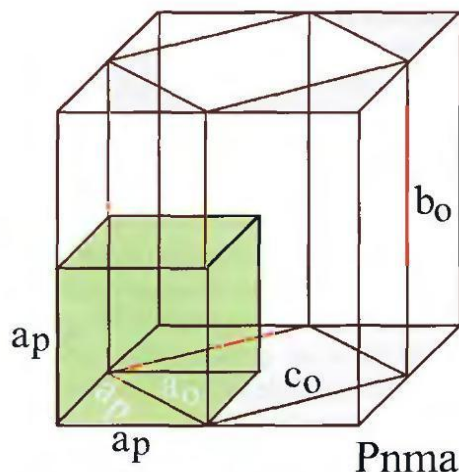


Рисунок 9 – Соотношение кубической $Pm\bar{3}m$, и ромбической $Pnma$ элементарных ячеек структуры перовскита

Кристаллы со структурой перовскита в зависимости от р-Т условий могут быть подвержены различным полиморфным переходам, которые осуществляются как раз за счет качания октаэдров, и один тип искажения сменяется другим. Увеличение температуры повышает стабильность фазы с кубической симметрией. Например, перовскит CaTiO_3 при нормальных условиях ромбический, имеет пространственную группу $Pbnm$ и тип искажения $a^-a^-c^+$. При температуре 1512 ± 13 °К он переходит в тетрагональную модификацию $I4/m\bar{3}m$ (тип искажения $-a^0a^0c^-$), а при температуре 1635 ± 2 °К – в кубическую неискаженную модификацию $Pm\bar{3}m$ [29]. Влияние же давления на симметрию перовскитов неоднозначно. Давление может приводить как повышению, так и к понижению симметрии в разных случаях, но часто стабильность кубической фазы также возрастает с увеличением давления. Например, соединение RbNiF_3 при нормальных условиях кристаллизуется в псевдоперовскитовой гексагональной модификации с пространственной группой $P6_3/mmc$, а при давлении 2 ГПа и температуре 898 °К переходит в кубическую перовскитовую структуру.

Среди 15-ти типов искажений структуры перовскита существует лишь шесть наиболее часто встречающихся, на остальные типы приходится всего около 5% известных перовскитовых фаз. Наиболее распространенным является тип $a^+b^-c^-$, соответствующий пространственной группе $Pnma$ [30-31]. Диаграмма встречаемости различных типов искажений приведена на рисунке 10.

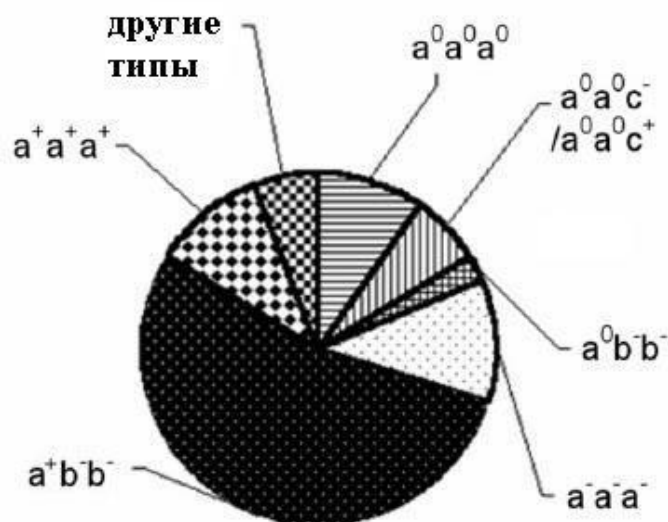


Рисунок 10 – Распространенность различных типов искажений среди известных перовскитовых фаз

Рассмотрим каждый из этих 6-ти наиболее распространенных типов перовскитовых структур поподробнее. Как было уже упомянуто, каждому типу качания октаэдров соответствует особое искажение координационной сферы AX_{12} (рисунок 11).

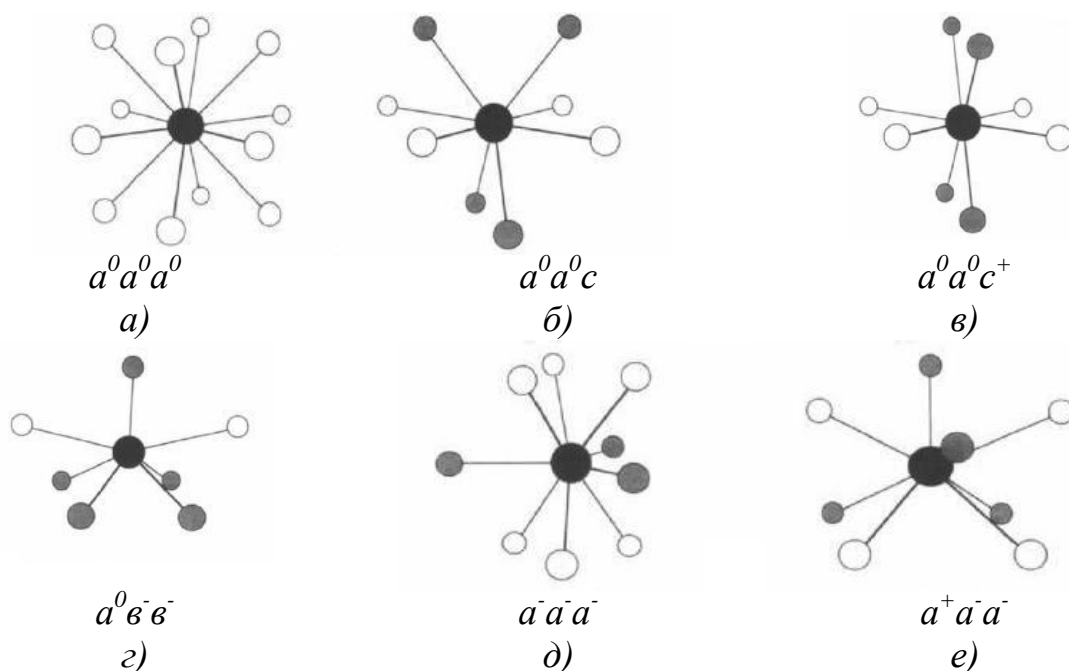
При отсутствии качания координационный полиэдр вокруг катионов типа А представляет собой кубоктаэдр (рисунок 11а). При искажении типа $a^0 b^0 c^-$ на более близкое расстояние подходят четыре атома и первая координационная сфера представляет собой искаженный тетраэдр, еще четыре аниона располагается на более дальнем расстоянии в одной плоскости (рисунок 11б). Чем больше угол качания октаэдров, тем более искажается тетраэдр. В системе $a^0 a^0 c^+$ качание октаэдров происходит в фазе, и первая координационная сфера похожа предыдущий случай, но теперь ближайшие четыре аниона образуют квадрат, а не тетраэдр (рисунок 11в). С увеличением угла качания октаэдров расстояния между четырьмя ближайшими соседями и катионом типа А уменьшаются.

В системе $a^0 b^- b^-$ октаэдры качаются вдоль двух горизонтальных осей. Первая координационная сфера образована семью анионами, при этом ближайшие из них расположены по тетрагональной пирамиде.

В отличие от предыдущих систем, в данной появляется дополнительный параметр – одна степень свободы в расположении катиона типа А. Чем больше угол качания октаэдров, тем более катион смещается в сторону основания пирамиды, чтобы обеспечить себе более симметричное окружение [32-33].

Система качания октаэдров $a^- a^- a^-$ приводит к понижению перовскитовой структуры до ромбической. Здесь искажение можно свести к единому качанию октаэдров вдоль одной диагональной оси третьего порядка в кубической ячейке. Координационное окружение представляет собой девять анионов, три

ближайших из них образуют правильный треугольник, другие шесть расположены в виде скрученной тригональной призмы (рисунок 11e).



черным показаны катионы типа А, серым – первая координационная сфера из анионов, белым – вторая координационная сфера

Рисунок 11 – Координационное окружение катионов типа А в наиболее часто встречаемых типах искаженных перовскитов

Тип искажения октаэдров $a^+ a^- a^-$ приводит также к ромбической симметрии, который обычно соотносят со структурой перовскита $GdFeO_3$. Координационная сфера катиона А состоит из восьми анионов, четыре аниона на более коротком расстоянии образуют искаженный тетраэдр. В этом типе искажения у катиона типа А есть две степени свободы (для пространственной группы $R\bar{3}m$ это x и z), и это дает ему возможность смещаться со своей позиции, если первые четыре аниона подходят к нему слишком близко. В целом анионная координационная сфера представляет собой искаженную тетрагональную призму.

Как видно из рисунка 10, наиболее часто распространенными типами перовскитовых структур простых перовскитов являются $a^+ a^- a^-$, $a^- a^- a^-$ и $a^0 a^0 a^0$ (тип искажения $a^+ a^+ a^+$ характерен для сложных перовскитов с формулой $A'A''_3M_4O_{12}$, так как в нем наблюдается две различных позиции катиона типа А по симметрии). Для того, чтобы объяснить данную закономерность, Вудвард (Woodward, 1997) рассчитал стабильность шести наиболее часто встречающихся типов искажений. Так как связь в перовскитах имеет как ионную, так и ковалентную составляющую, то необходимо было оценить оба эти вклада.

Искажения же самих октаэдров могут быть связаны с присутствием в структуре перовскита Ян - Теллеровских ионов Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} и др. Взаимодействие электронных состояний таких ионов с колебаниями атомных ядер в твердых телах приводит к снятию вырождения основной электронной конфигурации, которое имеет место при правильном октаэдрическом окружении, и понижению симметрии. Поскольку в структуре перовскита в качестве В-катиона могут присутствовать переходные металлы, изменяющие свою степень окисления, то для таких перовскитоподобных оксидов характерно существенное отклонение от кубической симметрии. Систематизация кислород-дефицитных структур частично δ стехиометрии ABO_3 - приведена в обзоре [34] и монографиях [35] и базируется на подходе к структуре перовскита, как к кубической упаковке плоских слоев AO_3 , где одиночные кислородные вакансии могут быть как статистически распределены, так и упорядочены с образованием сверхструктур.

Другим типом искажений идеальной структуры перовскита является нарушение стехиометрии структуры. При недостатке А- и В- катионов, и анионов кислорода может сформироваться перовскит, содержащий дефекты кристаллической решетки. Дефекты кислородных вакансий встречаются чаще, чем дефекты, обусловленные недостатком катионов. При наличии кислородных вакансий образуется соединение с химической формулой $\text{ABO}_{3-\delta}$ (часто используют запись $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$), где величина δ , связанная с содержанием кислородных вакансий, является параметром кислородной нестехиометрии соединения. Известно, что в перовскитах с дефицитом кислорода, возможно явление упорядочения кислородных вакансий [36]. При малых значениях параметра δ кислородные вакансии должны располагаться в кристаллической решетке в случайных позициях. Однако по мере роста δ возникает взаимодействие между вакансиями, и энергетически выгодным становится упорядочение этих дефектов в решетке, что приводит к изменению симметрии кристалла [37-39]. При этом электронейтральность дефектного оксида обеспечивается понижением валентности ионов переходных элементов.

Структуры кубического перовскита и браунмиллерита являются двумя крайними случаями в линейке обедненных кислородом оксидов со структурой перовскита ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{n-1}$, $n=\infty$ и $n=2$). Структурный тип браунмиллерита $\text{ABO}_{2.5}$ – это сверхструктура с максимальным отклонением от кислородной стехиометрии. Браунмиллерит может быть описан с помощью кубической перовскитной решётки ABO_3 , в которой отсутствует одна шестая атомов кислорода. В виде полиэдров структура браунмиллерита представляет собой последовательно чередующиеся слои октаэдров BO_6 и тетраэдров BO_4 . В качестве примера на рисунке 12 приведены идеальная стехиометричная структура SrCoO_3 и структура браунмиллерита $\text{SrCoO}_{2.5}$, в которой за счет упорядочивания кислородных вакансий реализуются как октаэдрические так и тетраэдрические координации ионов Со.

Перовскит и браунмиллерит представляют собой два крайних случая перовскитоподобных оксидов с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n=\infty$ и $n=2$), в

которых кислородная стехиометрия определяется соотношением окта- и тетраэдрических слоев. Структурный тип браунмиллерита $ABO_{2.5}$, при котором достигается максимальное отклонение от стехиометрии, можно описать с помощью кубической перовскитной решётки ABO_3 , в которой $1/6$ кислородных атомов отсутствует.

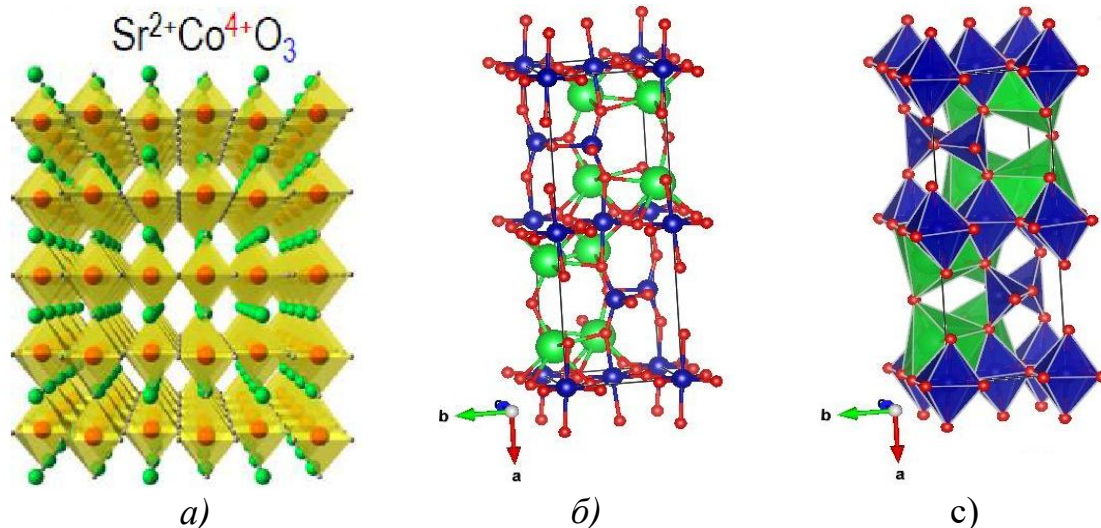


Рисунок 12 – Сравнение идеальной стехиометричной структуры $SrCoO_3$ и структуры с кислородной нестехиометрией - фазы браунмиллерита $SrCoO_{2.5}$

Кислородные вакансии упорядочиваются в ряды вдоль направления 101_p направления (индекс p относится к кубической перовскитной ячейке) в каждой второй плоскости октаэдров (010). При рассмотрении структуры перовскита с точки зрения плотнейших упаковок такое упорядочение вакансий приводит к формированию вакансионных каналов (рисунок 12). В виде полиэдров структуру браунмиллерита можно представить как последовательность чередующихся VO_6 октаэдров и VO_4 тетраэдров вдоль направления 010.

Различные комбинации взаимного расположения VO_6 октаэдров, VO_5 пентаэдров, VO_4 плоских квадратов и тетраэдров, образующихся в результате упорядочения кислородных вакансий, обеспечивают большое многообразие кислород-дефицитных перовскитоподобных структур. Среди подобных структур нередко встречаются ротационные искажения с понижением симметрии от тетрагональной до ромбической или моноклинной.

1.4 Свойства кристаллов со структурой перовскита и их применение

Кристаллы со структурой перовскита ABO_3 обладают рядом интересных физических свойств, таких как ферроэлектрические ($BaTiO_3$), ферромагнетизм ($SrRuO_3$), слабый ферромагнетизм ($LaFeO_3$), суперпроводимость ($YBa_2Cu_3O_7$), высокая теплопроводность ($LaCoO_3$), переходы диэлектрик-металл, важные для использования в терморезисторах, флуоресцентные свойства, совместимые с

лазерной активностью ($\text{LaAlO}_3:\text{Nd}$), а также высокотемпературная термоэлектропроводимость (La_2CuO_4) [40-41].

В идеальном кубическом перовските каждый ион кислорода соседствует с двумя ионами типа В, образуя угол В-О-В в 180° . Такая конфигурация благоприятна для обменного взаимодействия между магнитными V^{3+} ионами. Это взаимодействие обычно приводит к образованию антипараллельной ориентации соседних магнитных моментов. Когда ионы V^{3+} находятся в разных подрешетках ($\text{A}_2\text{VB}'\text{O}_6$), возможны другие ориентации. Если ион В' является диамагнитным, то ионы V^{3+} располагаются антиферромагнитно, и наиболее важный обменный механизм, скорее всего, происходит за счет взаимодействия через два иона кислорода в ряду В-О-В'-О-В. Расстояние между взаимодействующими ионами В-В здесь намного больше, чем в идеальной структуре перовскита (0,4 нм). Перовскиты типа LnFeO_3 (где Ln - лантаниды) интересны их применения в технике в качестве магнитных материалов. Эти вещества обладают слабым спонтанным магнитным моментом, который появляется из-за изменения взаимной ориентации магнитных моментов ионов железа, которые обычно располагаются антипараллельно. Данные магнитные моменты располагаются таким образом, что слабая намагниченность в кристалле направлена вдоль оси *a* или *c* ромбической ячейки. Слабым ферромагнитным моментом в 0,03-0,07 $\mu\text{B}/\text{моль}$ отличаются материалы, проектируемые для запоминающих устройств. Также и LnMnO_3 проявляет очень интересные магнитные свойства. Манганиты, имеющие в составе ион Mn^{3+} или Mn^{4+} , проявляют антиферромагнитные свойства. Однако при составах от 25 до 35% Mn^{4+} наблюдается упорядочение ионов Mn^{3+} или Mn^{4+} , что приводит к ферромагнитному эффекту. Было выявлено слабое магнитное взаимодействие между ионами Mn^{3+} , отталкивание между ионами Mn^{4+} , и сильное притяжение между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Похожий процесс наблюдался для комбинации ионов Co^{3+} и Co^{4+} , в то время как соединения с Cr и Fe оказались антиферромагнитными.

Перовскитоподобные кристаллы имеют ряд электрических свойств, находящихся применение в технике [42-43]. Электрическая проводимость перовскитов изменяется в широких пределах. Некоторые вещества используются в качестве диэлектриков, в то время как другие обладают металлической проводимостью, однако большая часть перовскитов являются полупроводниками. Как и для других типов соединений, электрические свойства перовскитов зависят от внешних электронов их ионов, которые могут быть локализованы в отдельных атомных позициях или могут быть коллективными. Так как локализованные электроны могут обладать спонтанным магнитным моментом, имеет место сильная корреляция между электрическими и магнитными свойствами перовскитов. Перовскиты, сочетающие в своем составе редкоземельные ионы и ионы переходных металлов, характеризуются большим разнообразием электрических свойств. Например, в LaNiO_3 , содержащем Ni^{III} в низкоспиновом состоянии, и в LaTiO_3 наблюдается коллективное взаимодействие *d*-электронов, что приводит к их

металлической проводимости и проявлению парамагнитных свойств. В серии соединений LnCrO_3 (где Ln - лантаниды) LaCrO_3 является полупроводником. Для более тяжелых хромитов характерно наличие двух зон проводимости. В низкотемпературной зоне, энергия активации возрастает в ряду лантанидов от 0,27 эВ для Dy до 0,37 эВ для Yb, в то время как для высокотемпературной зоны проводимость составляет около 0,23 эВ. Такой тип проводимости возникает благодаря высокой подвижности ионов Cr^{4+} , приводящей к примесной проводимости p -типа. Ослабление проводимости в более тяжелых перовскитах может быть связано с понижением ковалентности связи Cr-O и повышением ковалентности связи Ln-O. У перовскита LaMnO_3 происходит резкий скачок в проводимости и магнитной восприимчивости при изменении температуры в районе 720 °К. Данное явление объясняется тем, что носителями заряда в данном случае являются дырки, перескакивающие между локализованными уровнями. Соединение LaCoO_3 имеет еще более сложную зависимость электрической проводимости от температуры. До 400 °К оно проявляет полупроводниковые свойства, при более высоких температурах проводимость резко растет вплоть до 823 °К; в интервале температур от 823 до 1200 °К зависимость проходит широкий, плоский максимум, и, в конечном итоге, выше 1200 °К оно проявляет металлические свойства. Ионы Co при низких температурах находятся в низкоспиновом Co^{III} состоянии, а при высоких температурах это состояние сосуществует вместе с высокоспиновым парамагнитным состоянием Co^{3+} . При дальнейшем повышении температуры состояния Co^{3+} и Co^{III} видоизменяются в пары Co^{2+} и Co^{IV} . Однако тип ионов Co^{3+} исчезает только при 1200 °К, когда в структуре исчезает ближний порядок в расположении ионов, что приводит к фазовому переходу первого рода. Для внешних электронов, кроме изменения в ориентации спина, характерен также переход от локализованного в коллективизированное состояние. Проводимость может быть значительно увеличена за счет частичного замещения иона лантанида на двухвалентный ион. Например, в $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при $x=0$ ион марганца находится в состоянии Mn^{3+} . Однако, увеличение x приводит к появлению дырок Mn^{4+} и одновременному увеличению проводимости. При составах $0.2 < x < 0.4$ система становится ферромагнитной и в ней происходит переход полупроводник-металл. Такой же процесс наблюдался в Sr-замещенных кобальтитах.

Особый интерес к электрическим свойствам перовскитов проявился после открытия суперпроводимости в купратах при 40 °К в 1986 г. Данные купраты – сверхпроводники дырочного типа, отличающиеся смешанной валентностью меди $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{III}}$. Исключением является Nd_2CuO_4 с примесью Ce, с критической точкой около 25 °К, относящийся к отдельному структурному типу и характеризующийся электронной суперпроводимостью. Все эти соединения обладают одной общей чертой – двумерным характером структуры, который является важным условием наличия сверхпроводимости при высоких температурах [41 с. 325].

Соединения со структурой перовскита используются в качестве модельных систем: для спектроскопических исследований в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Перовскиты типа ABO_3 подходят для этих целей, так как магнитное упорядочение переходных металлов в позиции В может быть изучено дополнительно к упорядочению редкоземельных ионов в позиции А. Вследствие большого различия в температурах упорядочения ионов А и В их взаимодействие невелико. Могут быть изучены спектры поглощения как собственно ионов кристалла, так и примесных ионов при небольшой концентрации примеси. В первом случае получается широкий спектр с типичной шириной линий $0,5-5 \text{ см}^{-1}$, а во втором случае получается узкий спектр с шириной линий около $0,1 \text{ см}^{-1}$. Исследованы оптические свойства соединений ABO_3 , в которых ионы В имеют пустую или частично заполненную d -оболочку. Для перовскита $SrTiO_3$, содержащего свободную d -оболочку (Ti^{4+}), спектр эмиссии показывает люминесценцию, не зависящую от способа приготовления образца и загрязненности, с диапазоном частот около 500 нм , с низкой температурой затухания ($35 \text{ }^\circ\text{K}$) и малым смещением Стокса (7000 см^{-1}). Образование такой полосы связывается с объединением октаэдров TiO_6 по вершинам. Уширение энергетических уровней октаэдров TiO_6 приводит к понижению энергии первого уровня поглощения, и возбужденное состояние титанат-иона становится мобильным. Данный эффект объясняется присутствием в кристалле свободных нелокализованных экситонов. Большое количество работ посвящено изучению оптических свойств перовскитов с ионами металлов с частично занятыми d -оболочками.

В значительной части случаев для этих целей были использованы ионы с электронной конфигурацией d^3 . В перовскитах $MTiO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) и ABO_3 ($A = La, Gd, Y$; $B = Al, Ga$) была изучена спектроскопия иона Cr^{3+} . В этих системах ион Cr^{3+} может проявлять два различных типа эмиссии, одна линия узкая, другая - широкая, при этом второй тип проявляется в относительно более слабых полях. Особый интерес к титанатам с примесями переходных металлов проявился после открытия фотоэлектрохимического расщепления воды с помощью титанатов. Оказалось, что датчики видимого света на основе $SrTiO_3$ возможно сделать более чувствительными благодаря примесным ионам переходных металлов. В данном случае был задействован электронный переход, происходящий за счет металл-металл взаимодействия с переносом заряда $Cr^{3+} + Ti^{4+} \rightarrow Cr^{4+} + Ti^{3+}$, который является причиной бурого цвета материала. Перовскиты также интересны своими каталитическими свойствами. Первоначальный интерес к перовскитам в середине 90-х был связан с возможностью их использования для устранения выхлопных газов. Однако эти надежды не оправдались, так как перовскиты оказались слабы по сопротивляемости диоксиду серы.

Соотношение между свойствами твердого вещества и каталитическими свойствами очень важно в случае дизайна и подборе эффективного катализатора. Возможность кристаллов со структурой перовскита включать большое количество примесей образовывать анионные вакансии делает их

очень перспективными материалами в качестве катализаторов. Это иллюстрируется теплотой образования кислородной вакансии в незамещенных и замещенных манганитах, где эффект связан с энергией связи кислорода на поверхности кристалла с позициями А. Оказалось, что в ряду возрастания энергии связи кислорода для разных перовскитовых материалов их каталитическая активность разложения NO падает. Этот эффект показывает, что энергия связи кислорода определяет количество кислородных вакансий, а следовательно активность позиций и соответственно каталитическую активность разложения NO. Похожая связь свойств кристалла с каталитическими свойствами наблюдается в тех случаях, где в каталитических реакциях участвуют кислородные вакансии.

Некоторые перовскиты являются перспективными в качестве их использования в высокотемпературных топливных элементах [45-47]. Однако необходимо убрать некоторые барьеры, например, омическое электролитное сопротивление и энергию, тратящуюся на нагревание электродов. Некоторые кобальтиты с примесью стронция могут проявлять одновременно ионную и электронную проводимость и могут быть очень эффективно использованы в качестве катодов в виде тонкой пленки на электролите. Их использование возможно даже при высокой силе тока. Несмотря на все эти достоинства, данный материал обладает очень высоким коэффициентом температурного расширения, и несоответствие между катодом и электролитом приводит к тому, что такой катод не может быть использован в топливных элементах при повторяющихся изменениях температуры. Поэтому есть необходимость нахождения новых материалов на основе перовскитов, которые могут быть использованы в качестве мембран для ионов кислорода и электронов, которые могут быть использованы в водородных и высокотемпературных топливных элементах [48-49].

Важной характеристикой перовскитов является их способность к многочисленным изоморфным замещениям как в А, так в В-позициях. В структуре перовскита может аккумулировать большое количество типов элементов в различной валентности, что приводит к возможности химического дизайна данных материалов. Поэтому в настоящее время появляются все новые материалы с структурой перовскита.

1.5 Дефектная структура сложных оксидов

Особенностью кристаллического состояния является строгая регулярность в расположении атомов или ионов, составляющих решетку кристалла. При повышении температуры в результате тепловых колебаний структурных элементов кристаллической решетки возникают структурные дефекты. Средняя амплитуда этих колебаний мала по сравнению с межатомным расстоянием даже при высоких температурах. Но из-за беспорядочного теплового движения и флуктуаций энергии всегда существует возможность того, что атом может покинуть свое место и перейти в междоузлие. В итоге этого процесса возникает разупорядочение по Френкелю. В кристалле возникают точечные дефекты двух

видов – вакансии и внедренные атомы. Если атом покидая узлы решетки переходит на поверхность кристалла достраивая его, то образуется другой вид дефектов – вакансии (разупорядочение по Шоттки). Мольная доля вакансий Шоттки в кристаллах находящихся в термодинамическом равновесии определяется уравнением

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), \quad (2)$$

где N - количество узлов решетки, E_s - энергия образования одной вакансии Шоттки, $\Delta S_{\text{кол}}$ – колебательная составляющая энтропии, k - постоянная Больцмана.

Дефектная структура считается известной для твердого вещества в рамках термодинамического подхода, когда для него установлены [50]:

- 1) типы дефектов;
- 2) реакции, в которых дефекты образуются и взаимодействуют;
- 3) Условия равновесия этих реакций в зависимости от параметров среды.

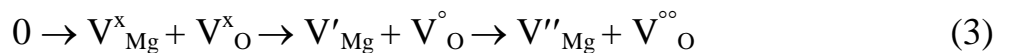
Для обозначения точечных дефектов удобно использовать обозначения предложенные Винком и Крегером [51]: большая прописная буква означает тип дефекта, индекс кристаллографическое положение, в которой он находится.

Например:

A_A - обозначает атом A , занимающий регулярный узел; A_i - атом в междуузлии; V_A - вакансия в A - узле; V_i - свободное междуузлие; V_B - вакансия в подрешетке B . В стехиометрическом кристалле доминирует минимум пара дефектов.

Для описания заряда дефекты используется понятие эффективного заряда, т.е. заряда томов и вакансий по отношению к нормальным узлам кристаллической решетки. Нулевой эффективный заряд обозначается индексом x , положительный эффективный заряд дефекта знаком $^\circ$, отрицательный знаком $'$ [52].

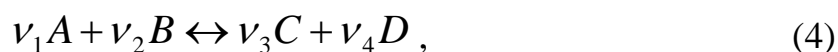
Например в кристаллах MgO процесс дефектообразования можно выразить квазихимическими уравнением:



Здесь 0 означает бездефектный кристалл.

Структурные элементы кристалла это регулярные составляющие решетки и дефекты, которые можно рассматривать как химические индивиды, реагирующие с друг с другом. Термодинамической характеристикой дефектов, как и в случае атомов и ионов служит эффективный химический потенциал.

Между структурными элементами (A, B, C, D) решетки имеет место квазихимическая реакция:



в состоянии химического равновесия

$$K_{равн} = \frac{[C]^{\nu_3} [D]^{\nu_4}}{[A]^{\nu_1} [B]^{\nu_2}}, \quad (5)$$

где $K_{равн}$ – константа равновесия квазихимической реакции, которая как и константа обычной химической реакции зависит от температуры:

$$K_{равн} = \frac{\Delta S}{R} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (6)$$

где ΔS и ΔH изменения колебательной энтропии и энтальпии при расчете на одну вакансию.

Равновесная концентрация различных дефектов зависит также от парциального давления летучего компонента - кислорода и выражается уравнением:



Если оксид стехиометрического состава при некоторой температуре и давлении поглощает кислород, то происходит образование на поверхностном слое оксидной фазы с участием кислорода из газовой фазы и катионов А и В. В результате вблизи поверхности образуются вакансии металлов, которые далее диффундируют в объем кристалла и статистически распределяются в нем.

$$\frac{[X_X^x][V_M^x]}{P_{X_2}^{1/2}} \approx \frac{[V_M^x]}{P_{X_2}^{1/2}} = K_{X_2V} \quad (8)$$

Из уравнения видно концентрация катионных вакансий прямо пропорциональна парциальному давлению кислорода в окружающей атмосфере [53-54].

Дополнительно соблюдается условие электронейтральности для точечных дефектов: количество металлических вакансий, которые имеют эффективный отрицательный заряд равно количеству металлических вакансий, имеющих положительный заряд из за реакции диспропорционирования.

Также для правильного описания дефектной структуры используется принцип постоянного соотношения числа разносортных узлов кристаллической решетки.

Особенностью синтезированных соединений – сложных оксидов с химической формулой $AA_1BX_{3,5}$ является изменение содержания кислорода в широких пределах в зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода. В зависимости от содержания кислорода, который описывается с помощью индекса кислородной нестехиометрии δ , различают три области:

$(3,5+\delta) > 3,5$ или $3,5+\delta$ область избытка кислорода.

$(3,5+\delta) = 3,5$ или $\delta=0$ область стехиометричного состава по кислороду.

$(3,5+\delta) < 3,5$ или $3,5-\delta$ область дефицита по кислороду.

Каждая из этих областей характеризуется своей собственной дефектной структурой. В области избытка кислорода преобладают вакансии металлов, которые образуются в приповерхностном слое и диффундируют в объем кристалла и статистически распределяются в нем. Графики зависимости проводимости и концентрации разных типов дефектов сложных оксидов от парциального давления кислорода при постоянной температуре показаны на рисунке 13.

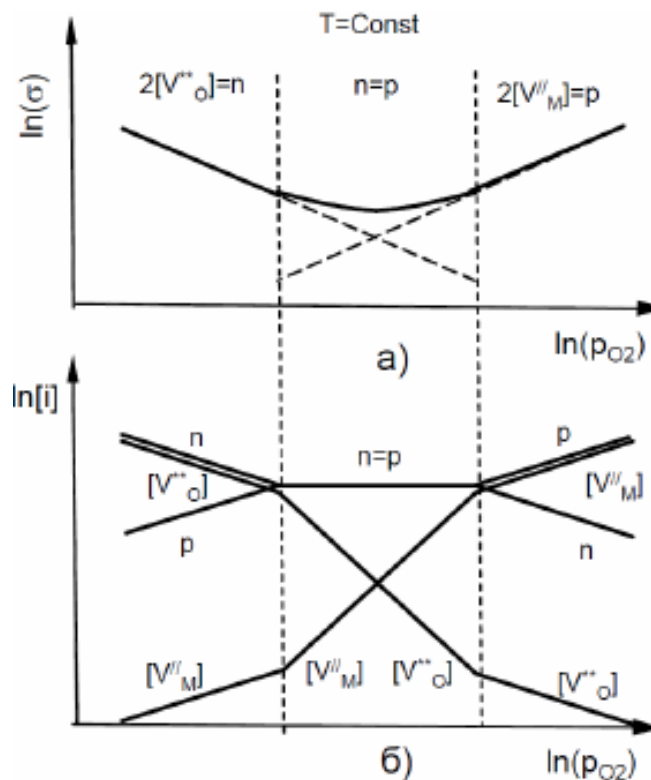


Рисунок 13 – Изотермические зависимости электропроводности (а) и концентраций заряженных дефектов (б) в оксиде $MO_{1-\delta}$ от давления кислорода в газовой фазе

Движение ионов через твердые тела приводит как к переносу заряда, так и к массопереносу. Перенос массы и заряда происходит сопряжено. Как ионная проводимость, так и диффузия возникают в результате наличия в твердых телах

точечных дефектов. Для твердого тела, проявляющего исключительно ионную проводимость, электропроводность записывается как

$$\sigma_i = \sum_i u_i C_i (z_i e)^2, \quad (9)$$

где сумма берется по всем заряженным частицам i , C_i означает концентрацию i -го иона с зарядом ze и подвижностью u_i . Температурная зависимость ионной проводимости будет определяться температурной зависимостью подвижности и концентрации i носителя заряда $u_i = f(T)$ и $C_i = f(T)$.

1.6 Диффузия в твёрдых оксидах

Диффузия в твердых телах может протекать по различным механизмам, включая вакансионный, междуузельный и эстафетный [55-56]. Первый предусматривает перемещение атомов или ионов благодаря их переходу в соседние вакантные узлы, во втором случае ионы переходят из одних междуузельных позиций в другие. В случае эстафетного механизма диффузии ионы перемещаются из одних регулярных узлов в другие через междуузлия. В соответствии с законом Фика направленная диффузия возможна лишь при наличии градиента химического потенциала компонентов, составляющих кристалл:

$$I_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad (10)$$

где I_i , - поток i -того компонента в направлении x через единичную площадку, перпендикулярную x ; D_i , - коэффициент диффузии; $\partial c_i / \partial x$ - градиент концентрации i -того компонента в направлении x .

Если диффузия осуществляется по вакансионному механизму, то:

$$D = \alpha a_0^2 \omega [V] = \alpha a_0^2 k \nu \exp \left(\frac{\Delta S_V + \Delta S_{nep}}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_V + \Delta H_{nep}}{RT} \right), \quad (11)$$

где α - коэффициент, зависящий от геометрии кристалла; a_0 - постоянная решетки; ω - частота перескока атомов из регулярных в соседние вакантные узлы; $[V]$ - концентрация вакансий; k - трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность того, что атом с достаточной для скачка энергией действительно совершит перескок; ν - частота такого перескока; ΔH_V и ΔS_V - энтальпия и энтропия образования вакансий; ΔH_{nep} и ΔS_{nep} - энтальпия и энтропия активации переноса [57-60].

Соотношение показывает, что интенсивность диффузионного массопереноса в объеме кристалла зависит от легкости образования в нем

вакансий и становится тем больше, чем выше концентрация последних. Однако выражаемая этим уравнением простейшая взаимосвязь между коэффициентом диффузии и концентрацией вакансий справедлива лишь при условии, что концентрация вакансий сравнительно невелика, а перескоки атомов в вакантные узлы решетки взаимно независимы. Большое влияние на диффузию составных частей кристаллических соединений оказывают напряжения решетки, возникающие в ходе твердофазного взаимодействия, во всяком случае достаточно быстро. Роль ускоренных механизмов диффузии особенно велика, когда температура формирования кристаллического продукта заметно отличается от температуры плавления [$T_{\text{форм.}} \approx (0,3 \sim 0,5)T_{\text{пл.}}$]. По данным [61], изменение условий получения корунда позволяет увеличить коэффициент диффузии от 10^{-16} до 10^{-6} см²/с.

Последнее значение приближается к значению коэффициента диффузии в расплаве. При повышенной температуре взаимодействия быстрое залечивание дефектов уменьшает роль межкристаллитного и поверхностного массопереноса, сближая диффузионное поведение монокристаллов и поликристаллов.

1.7 Теория твердофазного синтеза

Термодинамическая теория твердофазных реакций была предложена Вагнером и в дальнейшем развита Шмальцридом на примере реакции присоединения. Непременной стадией любой твердофазной реакции является перенос вещества через границу фаз, образуемую реагентами и твердым продуктом. Так как граница фаз создает сопротивление потоку частиц из одного реагента в другой, то на ней возникает скачок химического потенциала компонентов [62-64]. С увеличением толщины реакционного слоя его диффузионное сопротивление растет по сравнению с сопротивлением границы потоку частиц, скачок химического потенциала на границе уменьшается и с наступлением локального равновесия полностью исчезает. Напротив, при наличии очень тонкого слоя продукта его диффузионным сопротивлением можно пренебречь; скачок химического потенциала на границе фаз будет иметь максимально допустимое термодинамическое значение и скорость реакции будет определяться только сопротивлением границы. Так как это сопротивление практически постоянно, то и продукт реакции будет накапливаться с постоянной скоростью.

Атомные механизмы реакции на границе фаз мало изучены. Если исходить из существования идеального контакта между частицами реагентов и продуктов, можно выделить следующие случаи.

Одна или несколько подрешеток исходного вещества остаются неизменными в ходе реакции. Например, на границе MgO—MgCr₂O₄ возникающей при взаимодействии оксидов MgO и Cr₂O₃, реагент и продукт имеют сходную структуру, образующуюся в результате плотной гранецентрированной упаковки ионов O²⁻. Сама реакция практически заключается в переходе ионов из октаэдрических в тетраэдрические узлы

жесткого кислородного каркаса, вследствие чего часто наблюдается эпитаксиальный рост продуктов.

Одна или несколько подрешеток реагента превращаются в подрешетки продукта благодаря кооперативным процессам. Например, на границе Al_2O_3 - $CoAl_2O_4$, возникающей при взаимодействии корунда с закисью кобальта, происходит следующий процесс: гексагональная плотная упаковка ионов O^{2-} , характерная для корунда, превращается в результате кооперативного смещения частиц в кубическую упаковку шпинели. Подвижность катионов при этом настолько велика, что их движение, сопутствующее движению кислородных ионов, не лимитирует процесса. В этом случае также может происходить эпитаксиальный рост: гексагональная С-ось (001) корунда параллельна пространственной диагонали $\langle 111 \rangle$ шпинели, так что плоскости кислородных ионов с плотнейшей упаковкой остаются без изменений при переходе от решетки реагентов к продукту реакции.

Структуры реагентов и продукта не имеют общих элементов— тогда фазовая граница разупорядочена и структурная взаимосвязь между реагентами и продуктом полностью отсутствует. В отсутствие идеального контакта реагентов порошкообразных систем перенос вещества через поры осуществляется благодаря испарению; скорость процесса может лимитироваться скоростью испарения, конденсации или газового переноса от одной твердой границы к другой.

Большинство твердофазных реакций протекает в несколько элементарных стадий. Хюттинг, исследовавший одним из первых реакции в смесях порошкообразных оксидов, показал [65], что процесс образования шпинели (например, $ZnO + FeO_3 = ZnFe_2O_4$) состоит из шести стадий:

- 1) «покрывание» одного из реагентов другим (в качестве покрывающего выступает более летучий или легкоплавкий компонент);
- 2) активирование реагентов благодаря адсорбции и образованию поверхностных молекулярных пленок;
- 3) дезактивация поверхности;
- 4) активирование реагентов путем объемной диффузии;
- 5) образование кристаллического продукта реакции;
- 6) отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.

В зависимости от условий осуществления реакции соотношение между различными элементарными стадиями изменяется. Все стадии, кроме лимитирующей, осуществляются в равновесных или квазиравновесных условиях.

Одна из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим и фазовым составом. Однако результат дела полностью зависит от физико-химического состояния реагентов более низких температур [66]. Явление повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений получившее название эффекта Хедвала.

Активность твердофазных реагентов зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловленного, в частности, способом приготовления или обработки реагентов. В настоящее время не вызывает сомнений, что эти различия в состоянии кристаллической решетки связаны с образованием в ней различных видов дефектов.

Нормальным принято называть состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния.

Активным же называют состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов. Неравновесные дефекты могут быть различны по природе и в разной степени влиять на реакционную способность твердых тел в тех или иных физико-химических процессах.

Мерой активности твердой фазы является избыток ее энергии Гиббса по отношению к фазе тождественного состава, находящейся в нормальном состоянии:

$$\Delta G^{изб} = G_T^* - G_T, \quad (12)$$

где G_T^* и G_T энергия Гиббса фазы в активном и нормальном состояниях, соответственно. Активность реагентов в конкретном физико-химическом процессе определяется не только (и не столько) абсолютной величиной $\Delta G^{изб}$, а еще и локализацией избыточной энергии, т. е. энергетическим вкладом различных видов структурных дефектов, включая свободную поверхность, статические искажения решетки, микронапряжения, дислокации и макроскопические дефекты типа межблочных границ, точечные дефекты и их ассоциаты, протяженные дефекты и многие другие. Очевидно, что в каждом конкретном случае природа активности и степень ее проявления в твердофазных процессах будут различны. Более того, в реальных условиях все виды неравновесных дефектов присутствуют в решетке твердого тела одновременно, влияя определенным образом друг на друга и на реакционную способность по отношению к другим телам. Вместе с тем, сознательно варьируя условия формирования или обработки реагента, можно сделать так, чтобы один тип неравновесных дефектов доминировал над другими.

Один из наиболее эффективных методов активирования реагентов связан с изменением их химической и термической предыстории, т. е. способа приготовления. При этом большое значение имеет как природа химического процесса, благодаря которому формируется реагент, так и условия осуществления этого процесса. Скорость процессов зависит от степени несовершенства формы, от общей поверхности частиц порошка и дисперсностью частиц и степенью несовершенства их внутренней структуры [67-70].

Возможность активирования твердых фаз путем механического воздействия установили почти полтора века назад. Несколько позже было -

показано, что механическая энергия подобно теплоте, свету и электрической энергии инициирует многие твердофазные взаимодействия. Раздел химии, изучающий химические изменения и превращения, происходящие во времени или после завершения механического воздействия, получил название механохимии. Самым распространенным видом механического активирования является измельчение или диспергирование твердых фаз. Благодаря диспергированию создаются условия для более тесного контакта реагентов, что уменьшает роль диффузионных затруднений в слое продукта за счет уменьшения толщины этого слоя. Сверхтонкое измельчение способствует и спеканию. Прессование порошков, используемое для уплотнения частиц при получении поликристаллической керамики, также сопровождается искажением кристаллической решетки, которое обычно связывают с образованием дислокаций. Происходящее при нагревании скольжение дислокаций к месту зарождения вакансий, участвующих в диффузионном переносе вещества, увеличивает скорость спекания, особенно в начальной стадии процесса.

1.8 Проводимость твёрдых оксидов

Перовскитоподобные оксиды с общей формулой $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$, где $A=Ln$, $A'=Ca, Sr$ или Ba , а $B=3d$ переходный металл или Ga , являются убедительный примером того, как электрические свойства кристаллических соединений, зависят от многих факторов. Обладающие одной и той же структурой и приблизительно одинаковым типом связи, электрическая проводимость перовскитоподобных оксидов может меняться в широком диапазоне: от изоляторов через типичные полупроводниковые свойства до свойств ионных проводников. Независимо от природы носителей зарядов и ее характера движения, структуры кристалла общее выражение для удельной электропроводности дается соотношением:

$$\delta_i = |z_i| e c_i u_i, \quad (13)$$

где e , z_i , c_i , u_i – абсолютный заряд электрона, формальный заряд, концентрация и подвижность i -го носителя заряда или, другими словами, i -го заряженного дефекта. Если дефект электронный, то говорят об электронной проводимости. Если дефект ионной природы, то говорят об ионной проводимости [71].

Как правило, дефектная структура кристалла содержит как электронные, так и ионные дефекты, поэтому общая проводимость определяется как сумма парциальной ионной и электронной проводимости:

$$\delta_{total} = \sum_i \delta_{e,i} + \sum_i \delta_{ion,i}, \quad (14)$$

где сумма берется по всем типам ионных и электронных дефектов.

Концентрация дефектов является вторым фактором, определяющим величину электропроводности кристаллического твердого тела и напрямую связана с особенностями его дефектной структуры. Концентрация различных типов дефектов по-разному зависит от парциального давления кислорода в различных интервалах при фиксированной температуре.

Когда числа переноса ионов и электронов в твердом теле сравнимы по величине ($t_i \approx t_e$), то это тело — смешанный проводник. Согласно формуле 13 следствием близости чисел переноса является условие взаимосвязи концентрации c и подвижностей u_i ионов и подвижности электронов u_e :

$$c_i u_i \approx c_e u_e \quad (15)$$

Поскольку при высоких температурах подвижность электронов в 10^4 - 10^8 раз выше ионной подвижности, то необходимым условием наличия смешанной проводимости становится в 10^4 - 10^8 раз большая концентрация ионных носителей тока по сравнению с концентрацией электронов. Реализация этого условия возможна в материалах с высокой примесной или структурной разупорядоченностью, которые имеют относительно широкую запрещенную зону и малую концентрацию электронных носителей.

Подвижность заряженных частиц и коэффициент диффузии связаны соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$u_i = \frac{z_i e}{kT} D \quad (16)$$

Из уравнений 14-16 следует

$$\delta_i = |z_i| e c_i u_i = \frac{c_i z_i^2 e^2}{kT} D \quad (17)$$

Подвижность электронных дефектов определяется электронной структурой кристалла. Если электроны и дырки не локализованы в определенных точках структуры, то они испытывают рассеяние, взаимодействуя либо с решеткой, либо с примесями. В кристаллах многих полярных соединений электроны и дырки могут быть стабилизированы в определенных местах структуры, которые возникают за счет поляризации, и последующего искажения решетки, индуцированных электронами. Электрон вместе с полем можно рассматривать как некоторую квазичастицу, которую называют обычно поляроном. На качественном уровне возможны два механизма для электронной проводимости – прыжковый (активационный для проводников с узкой зоной проводимости) и свободный (без активационный для проводников с широкой зоной проводимости).

Подвижность электронного дефекта,двигающегося по свободному или туннельному механизму (такой электронный носитель в специальной литературе получил название большого полярона – по контрасту с малым поляроном), слабо зависит от температуры по выражению

$$u_{el,i} = b \cdot T^p, \quad (18)$$

где b – некоторая константа, а показатель степени p меняется в интервале $-0,5 \leq p \leq 0,5$ [72].

Подвижность электронного дефекта,двигающегося по прыжковому механизму посредством переноса малого полярона, сильно зависит от температуры по экспоненциальному закону:

$$u_{el,i} = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (19)$$

где A – некоторая константа, а U – энергия активации перескока электрона с одного атомного узла на соседний атомный узел.

Сравнение формул (18) и (19) показывает, что в первом приближении выявить механизм переноса электронного дефекта можно, сравнив зависимости $\ln(\sigma)=f(\ln(T))$ и $\ln(\sigma T)=f(1/T)$. Если удовлетворительная линейаризация наблюдается для первой из перечисленных зависимостей с соответствующим угловым коэффициентом, а для второй – нет, то, скорее всего, электронный дефект двигается по квазисвободному (туннельному) механизму. Если ситуация выглядит с точностью до наоборот, то механизм переноса, скорее всего, прыжковый. Однако не исключена такая ситуация, когда обе зависимости имеют приемлемый линейный характер. В этом случае возможен смешанный механизм переноса, когда, например, электроны переносятся по прыжковому механизму, а электронные дырки – по квазисвободному механизму.

Концентрация дефектов является вторым фактором, определяющим величину электропроводности кристаллического твердого тела согласно выражению (13) и напрямую связана с особенностями его дефектной структуры. Концентрация различных типов дефектов по-разному зависит от парциального давления кислорода в различных интервалах при фиксированной температуре. Если известна зависимость электропроводности от парциального давления кислорода, то в первом приближении можно идентифицировать тип дефектов проводимости по величине углового коэффициента зависимости $\log(\sigma)=f(\log(p_{O_2}),T)$, так концентрация дефектов на диаграмме Броуэра зависит от парциального давления кислорода по линейному закону именно в логарифмических координатах [73].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление сложных оксидов

Основными операциями твердофазного являются: тонкое измельчение исходного сырья, приготовление шихты, добавление пластификатора, приготовление формовочной массы, формование таблетки из массы, удаление пластификатора, сушка и отжиг отформованных изделий.

В зависимости от способа синтеза кобальтитов или ферритов применяют различное сырье. Наиболее часто используют чистые окислы и соли - сульфаты, нитраты, карбонаты. Независимо от вида сырья, используемого в синтезе, в конечном счете образуются окислы, которые вступают между собой в твердофазную реакцию. Однако химическая реакционная способность смеси окислов существенным образом зависит от метода ее получения. Результат твердофазного синтеза и качество формовочных масс в значительной степени зависят от однородности смешивания. Особое значение однородность имеет при синтезе способ механического смешивания окислов. В данном случае гомогенность образующихся продуктов в значительной степени определяется однородностью шихты, так как диффузионные процессы, определяющие скорость реакции, протекают весьма медленно.

Реальное порошковое тело представляется модельной гетерогенной системой компонентов с детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками. Учитывается наличие макроструктуры концентраций компонентов и пористости реагирующей порошковой смеси, возможность механической активации, эволюция всех параметров состояния на всех этапах синтеза.

Смесь, имеющая заданную в среднем концентрацию компонентов и пористость, представляется неоднородной по объему некоторой ячейки периодичности. Модельную структуру порошкового слоя можно представить в виде твердого каркаса из частиц со сквозной пористостью, образующим в пространстве регулярную структуру ячеек концентрационной неоднородности.

Интенсивное механическое воздействие на порошковое тело может привести к его модификации за счет изменения структуры порошкового тела, пластической деформации компонентов, разрушения оксидных и адсорбированных слоев на поверхности частиц. Следствием этих процессов является изменение реакционной способности компонентов. Допускается, что для ультрадисперсных порошковых материалов динамическое воздействие может привести к пластическому деформированию частиц реагирующих компонентов до размеров (в направлении сжатия), меньших 10 нм. В этом случае все теплофизические параметры порошковой среды изменяются и становятся отличными от соответствующих зависимостей для монолитных материалов.

С целью поиска новых фаз, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln – редкоземельные, M^{I} – щелочные металлы) и $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Me}^{\text{II}}\text{O} - \text{CoO}$ (Ln – редкоземельные, M^{II} – щелочноземельные металлы) был проведен синтез

и рентгенографическое исследование соединений состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, M^{I} – Li, Na, K).

2.2 Термическая обработка и спекание образцов

Синтез исследуемых соединений проводили твердофазным отжигом при высоких температурах. Для этого использовали стехиометрические количества соответствующих оксидов лантана, эрбия, гадолиния и тербия иттербия квалификации «ос.ч.», оксида железа (III) и оксида кобальта марки «х.ч.» и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.». Предварительно исходные вещества подвергались отжигу при 400°C в течение 8 часов с целью удаления имеющейся влаги.

Навески исходных веществ взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой. Их расчет проведен в пересчете на конкретные конечные составы сложных ферритов и кобальтитов. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алуновы тигли для отжига на воздухе в силитовой печи. Термообработку проводили следующим образом: отжиг в течение 10 часов при температуре $600 - 1300^\circ\text{C}$ при периодическом перетирании в ступке; далее при 600°C в течение 20 часов проводили отжиг с целью получения стабильных при обычных условиях соединений.

В нескольких статьях посвященных исследованию теплоемкости синтезированных соединений [74-76], были обнаружены фазовые переходы 2 рода. Отсутствие фазовых переходов 1 рода, наличие плавного хода температурной зависимости теплоемкости, говорит о том что твердофазная реакция прошла полностью.

2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Образование равновесного состава контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0. Условия съемки: CuK_α – излучение, Ni – фильтр, $U = 30\text{kV}$, $I = 10\text{mA}$, скорость вращения счетчика – 2 оборота в минуту, диапазон шкалы 1000 имп./с, постоянная времени $\tau = 5\text{c}$, интервал углов 2θ от 10° до 90° , интенсивность дифракционных максимумов 100 баллов. На рентгенограммах новых ферритов отсутствовали линии дифракционных максимумов исходных фаз.

Индицирование рентгенограмм порошков исследуемых соединений проводили ручным способом, автоиндицированием при помощи программ *dicvol-86*, *ntreog*, подбором изоструктурного соединения и методом структурной гомологии. Гомологом служил искаженный структурный тип перовскита [77]. Фазовый состав полученных соединений проверялся при помощи программы *QualX version 2.1 Build data:27.07.15*.

При индцировании рентгенограмм по указанному методу соотношение между параметрами решетки и межплоскостными расстояниями в случае тетрагональной сингонии ($a = b$) имеет вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (20)$$

где a , b , c – параметры кристаллической решетки, d – межплоскостное расстояние.

Для соединений, кристаллизующихся в кубической сингонии, параметры решетки равны друг другу ($a = b = c$).

Помимо хорошего совпадения вычисленных и найденных значений $1/d^2$ (максимальное отклонение $1/d_{\text{выч.}}^2$ от $1/d_{\text{эксп.}}^2$ не должно превышать возможной ошибки промера) следует указать еще на два критерия, которые позволяют судить о правильности индцирования:

а) отношение числа теоретически возможных линий на рентгенограмме к числу обнаруженных экспериментально должно быть близко к единице, при подсчете числа возможных линий учитываются систематические погасания;

б) должно соблюдаться хорошее соответствие между экспериментальными и вычисленными значениями плотности ($\rho_{\text{выч.}}$), т.е. число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, должно быть близко к целому числу, обычно небольшому. При этом можно учесть минимальную кратность для данной пространственной группы (если ее удастся определить). Число формульных единиц (Z) рассчитывается по уравнению:

$$Z = \frac{V\rho_{\text{эксп.}}}{1,66M}, \quad (21)$$

где V – объем ячейки, M – формульный вес.

В противном случае не верны либо $\rho_{\text{эксп.}}$ либо $\rho_{\text{выч.}}$ либо V , т.е. неправильно выполнено индцирование. Систематические различия между $\rho_{\text{эксп.}}$ и $\rho_{\text{выч.}}$ могут быть вызваны присутствием большого количества дефектов решетки, но такие случаи крайне редки. Во многих случаях простейшая химическая формула соединения не соответствует его стехиометрической формуле. Также отклонение Z от целого числа, может быть объяснено статистическим заполнением одной правильной системы точек атомами разного сорта.

Объёмы элементарных ячеек (V°) исследуемых фаз определяли по следующим формулам (для тетрагональной сингонии):

$$V^{\circ} = a^2 \cdot c \quad (22)$$

Для кубической сингонии формула имеет следующий вид:

$$V^0 = a^3 \quad (23)$$

Рентгеновскую (вычисленную) плотность ($\rho_{\text{рент.}}$) исследуемых соединений определяли, исходя из (4) по формуле:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (24)$$

где M_r - молекулярный вес соединения, Z - число формульных единиц в ячейке.

Плотность ферритов измеряли по методике [78] в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл. При измерении плотности образцов в качестве индифферентной жидкости использовался толуол, хорошо смачивающий исследуемые вещества, химически инертный к ним. Также следует отметить малую зависимость плотности толуола от температуры ($\rho^{20}=0,8659$; $\rho^{25}=0,8634$ г/см³).

Плотности соединений рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (25)$$

где M_0 – масса пустого пикнометра, г; M_1 – масса пикнометра с водой, г; M_2 – масса пикнометра с толуолом, г; M_3 – масса пикнометра с исследуемым веществом, г; M_4 – масса пикнометра с толуолом и веществом, г; ρ_1 – плотность воды при определенной температуре воздуха, г/см³ (справочная величина); ρ_2 – плотность толуола, г/см³.

Плотности исследуемых образцов измеряли по 4-5 раз и результаты усредняли.

Таким образом, по описанной методике было проведено рентгенографическое исследование всех синтезированных соединений, определены типы сингонии, параметры кристаллических решеток.

Суть метода Ритвельда состоит в расчете дифрактограммы по предполагаемой модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий. Параметры модели затем уточняются путем сопоставления интенсивностей непосредственно в каждой i -той точке 2θ -пространства дифрактограммы, которое осуществляется варьированием структурных параметров модели методом наименьших квадратов. Дифрагированные интенсивности каждого рефлекса i_{hkl} получаются путем интегрирования дифракционного профиля рефлекса. Интегрирование является простым в случае, когда рефлексы не накладываются друг на друга. В противном случае интегрированные интенсивности могут быть получены путем тщательного уточнения профиля рефлекса. Выражение дифрагированной интенсивности зависит от геометрии съёмки (чаще всего используется схема

Брэгга-Брентано). Формула интегральной интенсивности рефлекса hkl может быть записана как:

$$I_{hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \frac{1}{\mu} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{j_{hkl}}{V_c^2} LP(F_{hkl})^2, \quad (26)$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка, l_s - высота щели счетчика, R - расстояние образец-счетчик, μ - коэффициент линейного поглощения, j_{hkl} - фактор повторяемости рефлекса hkl , L -фактор Лоренца, P - поляризационный фактор, F_{hkl} – структурная амплитуда [79-82].

Группируя постоянные величины, получаем выражение для интегральной интенсивности:

$$I_{hkl} = S_{hkl} j_{hkl} LP |F_{hkl}|^2, \quad (27)$$

где S - фактор приведения или шкальный фактор, являющийся общим для всех рефлексов и первым уточняемым параметром. Следует также иметь в виду, что расчетная интенсивность складывается из интенсивности i -той точки дифрактограммы и интенсивности фона. Таким образом, для построения теоретической дифрактограммы интенсивность каждой точки профиля определяется как сумма вклада интенсивностей двух соседних рефлексов и величины интенсивности фона:

$$I_{ic} = I_{ib} + \sum_{K=K_1}^{K_2} G_{ik} I_k, \quad (28)$$

где I_{ic} – интенсивность, рассчитанная в i -той точке, I_{ib} – интенсивность фона, G_{ik} – функция формы пика, I_k – брэгговская интенсивность.

Во всех выражениях функции G фигурирует величина H_k – полная ширина дифракционного максимума на половине его высоты, которая в свою очередь зависит от угла θ :

$$H_k = (U \operatorname{tg}^2 \theta_k) + V \operatorname{tg} \theta_k + W, \quad (29)$$

где U, V, W – параметры функции аппроксимации пика. Ширина пика сильно зависит от условий эксперимента и возрастает при увеличении угла 2θ .

Уточняемые параметры делятся на:

– профильные (асимметрия пика, ширина пика на полувысоте, предпочтительная ориентация кристаллитов в веществе, параметры фона, ноль счетчика);

– структурные (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, заселенность позиций и тепловые факторы).

Правильный выбор модели структуры и функции формы пика - одни из наиболее важных задач уточнения структуры по методу Ритвельда. В настоящее время в основном используются две функции, характеризующие форму пика – псевдо-Войта и Пирсона. Функция псевдо-Войта представляет собой сочетание аналитических функций Гаусса и Лоренца, форма которого определяется «коэффициентом смешения» η :

$$I_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1 - \eta) G_{i,k} \quad (30)$$

Метод Ритвельда является одним из мощных инструментов исследования микроструктурных свойств веществ в порошковой фракции. Метод позволяет при варьировании набора различных переменных достигать наилучшего согласия расчетных и наблюдаемых рентгенограмм, что в свою очередь, с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) приводит к уточнению структурных параметров материала и анализу особенностей микроструктур, связанных с профилем брегговских отражений в зависимости от угла отражения [83-84]. В связи с возможностью возникновения корреляций и общей нестабильностью процесса нелинейного МНК, переменные уточняются в определенной последовательности, которая определяет стратегию полнопрофильного анализа исследуемых материалов.

Полнопрофильное сравнение расчетных и наблюдаемых рентгенограмм исследуемых материалов в заданном интервале углов осуществляется поэтапно в определенной последовательности структурных и профильных переменных. Эта поэтапная последовательность представляет собой следующую процедуру:

- 1) определение шкального параметра k и параметров фона;
- 2) определение параметров элементарной ячейки и сдвига нуля;
- 3) расчет профильных параметров;
- 4) определение текстуры и ее поправки в интенсивность брегговских углов;
- 5) расчет структурных параметров.

В настоящее время существует сравнительно много программных комплексов, в которых реализованы большинство процедур решения перечисленных задач. Широкое распространение в мире имеют программы Fullprof, GSAS, RIETAN, MAUD, Brass 2, X Powder, в которых реализован метод Ритвельда. Программы автоиндексирования рефлексов – ITO, DICVOL, NTREOR.

Для решения структуры полученных соединений обычно применяют комплекс программ Fullprof, который включает основные программы автоиндексирования для разных типов решеток. Имеет много дополнительных возможностей среди которых, выполнения процедур аппроксимации фона полиномами, определения положений пиков, вычисления интегральной

интенсивности пиков, программы для трехмерного моделирования предполагаемой теоретической модели структуры.

Для выполнения решения структуры новых соединений важным является подбор стартовой, предполагаемой модели структуры кристаллической решетки. При выборе, которой используется пространственная симметрия кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки. Также для решения структуры используются дополнительные кристаллохимические данные, такие как кристаллохимические радиусы, тип химической связи между атомами, структурные тип к которому относится данное соединение. Большую помощь в решении структуры может оказать кристаллографическая открытая база данных PDF2.

2.4 Измерение удельной электропроводности двухэлектродным методом

Из полученных ранее твердофазным синтезом порошков прессованием под давлением 20 кг/см^2 были получены таблетки. Полученные диски отжигались в муфельной печи при 1100°C в течении 6 часов. С целью придания достаточной для проведения эксперимента образцы выдерживали в течении 8 часов при температуре 600°C . Далее проводилось тщательное их двухстороннее шлифование.

Одним из требований к методу измерения электропроводности, является обязательность соблюдения закона Ома. Нами установлено, что у новых образцов закон Ома выполняется в широком диапазоне изменений напряжения. Другим требованием является обязательность применения электродов, имеющих омический характер. С течением времени образец поляризуется под действием электрического поля, поэтому целесообразно покрывать электродами всю рабочую поверхность [85]. При несоблюдении этих условий из за медленной поляризации части образца, которые не находятся непосредственно под электродами, возможно, существенное искажение результатов.

Мы для исследований электрических характеристик образцов использовали двухэлектродный метод. В этом методе особое значение приобретает точный учет сопротивления гетерофазного контакта электрод/электролит. Эта величина обусловлена поляризационными эффектами на границе и зависит от типа и материала электродов, способов приготовления измерительной ячейки, температуры и других факторов.

Собрана установка для исследования температурной зависимости электрической комплексной проводимости двухэлектродным способом.

Печь состоит из рабочей камеры, образованной футеровкой из слоя огнеупорного кирпича, нагревателя и изолированного от металлического кожуха теплоизоляционным слоем. Работающие в камере печи детали выполнены из жаропрочных жароупорных материалов. Для измерения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара с измерителем-регулятором ТРМ202, который с помощью преобразователя интерфейса

(RS485->RS232) АС-3-М24 подключалась к компьютеру. Для обмена данными и сигналами управления между регулятором и компьютером выполнялся по протоколу фирмы «Овен». Предел основной допускаемой приведенной погрешности ТРМ202 при измерении температуры хромель-алюмелевой термопарой согласно документации измерителя преобразователя составляет 0,5%.

Комплексное сопротивление измерялось при помощи RLC-измерителя Е7-21 методом вольтметра – амперметра, переменным током на частоте 1 КГц, в котором напряжение рабочей частоты от генератора подается на измеряемый объект, подключаемый к преобразователю Y (проводимость) $\rightarrow U_T, U_H$. Преобразователь формирует два напряжения, одно из которых (U_T) пропорционально току, протекающему через измеряемый объект, другое (U_H) – напряжению на нем. Отношение этих напряжений равно комплексной проводимости (Y) или комплексному сопротивлению (Z) объекта.

Прибор измеряет следующие иммитансные параметры: параллельную и последовательную индуктивность (L_p, L_s); параллельную и последовательную емкость (C_p, C_s); параллельное и последовательное сопротивление (R_p, R_s); параллельную проводимость (G_p); тангенс угла потерь ($\text{tg } \delta$)*; добротность (Q). На этой частоте в диапазоне измерения наших образцов погрешность измерения составляет в среднем 0,19%. Измерения проводились усреднения за 10 измерительных циклов. Скорость нагрева образца $5^\circ/\text{мин}$.

Была составлена программа на Python 2.6 для сбора, хранения и обработки экспериментальных данных со всех приборов.

2.5 Измерение удельной электропроводности методом электрохимического импеданса

Общее сопротивление электрической цепи синусоидальному переменному току называется импедансом Z . Измерение сопротивления методом импеданса позволяет определить сопротивление объема, границ зерен и общее сопротивление образца. Импеданс или комплексное сопротивление отличается от обычного сопротивления тем, что помимо своего абсолютного значения, равному отношению амплитуд переменного напряжения и тока:

$$|Z| = \frac{|\Delta U|}{|\Delta I|}, \quad (31)$$

зависит также от угла сдвига фаз δ между напряжением и током.

Для описания импеданса удобно использовать комплексные числа, представляя величину Z в форме:

$$Z = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z), \quad (32)$$

где $i = \sqrt{-1}$, а реальная и мнимая составляющие импеданса соответственно равны:

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cos(\delta); \operatorname{Im}(Z) = |Z| \sin(\delta) \quad (33)$$

Исследуемый объект, образец с электродами рассматривается как система, состоящая из подсистем или элементов связанных друг другом определенным образом. Элементы это сопротивление, емкость, индуктивность по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам.

Моделирование процессов в электрохимических ячейках с образцами требует построения сложных эквивалентных схем. При этом создание модели сводится к построению эквивалентной электрической схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. При проведении измерений по мостовой схеме на постоянной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Гораздо большую информацию можно получить при изучении частотных зависимостей R и C [86-89].

Обработка данных, полученных в экспериментах на переменном токе, выполняется путем их представления на комплексной плоскости (метод годографа) в координатах мнимая часть (например Z'') - действительная часть (Z'). Будучи нанесены на график в линейном масштабе, экспериментальные точки обычно образуют полуокружности и/или лучи.

Рассмотрим несколько простейших электрических эквивалентных схем, их годографы импеданса и физическую интерпретацию элементов цепочек. элементов цепочек. Для расчета импеданса цепей, представляющих комбинацию нескольких элементов, будем использовать законы Кирхгофа: при последовательном соединении элементов складываются их сопротивления, в то время как при параллельном их проводимости.

Схема 1 (рисунок 14). Для последовательно соединенных сопротивления R_s и емкости C_s импеданс записывается в виде:

$$Z_s^* = R_s + j \frac{1}{\omega C_s}; Z' = R_s; Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (34)$$

Годограф импеданса представляет собой прямую линию.

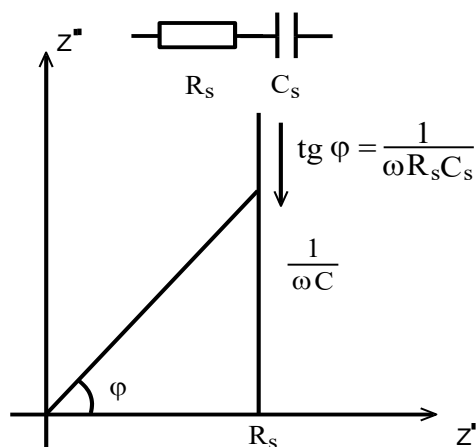


Рисунок 14 - Годограф импеданса для цепи из последовательно соединенных сопротивления и емкости

Элементы схемы 14 могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим, например, ионный проводник с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь (в первом приближении) геометрической (диэлектрической) емкостью $C = \varepsilon_0 \varepsilon S/d$, где ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, ε - диэлектрическая проницаемость образца, имеющего площадь S и толщину d . При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод/ионный проводник возникает, как известно, двойной электрический слой, который представляет по сути конденсатор. Таким образом, электрохимическую ячейку можно представить в виде последовательно соединенных двух конденсаторов C_{dc} , характеризующих двойные слои на двух электродах, и омического сопротивления R_s самого образца [89, стр. 128].

Схема 2 (рисунок 15). Для параллельно соединенных сопротивления R_p и емкости C_p импеданс записывается в виде:

$$Z_p = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} + j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} \quad (35)$$

Годограф импеданса представляет собой окружность с центром в точке $(R_p/2, 0)$ и радиусом $R_p/2$.

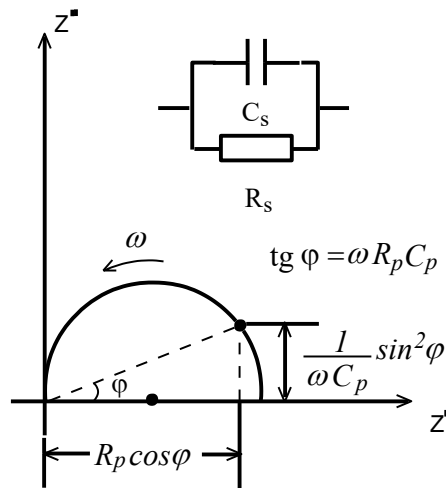


Рисунок 15 - Годограф импеданса для цепи из параллельно соединенных сопротивления и емкости

Схема 2 описывает реальный диэлектрик с утечкой, т.е. C_p представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R_p - сопротивление "утечки". На высоких частотах комплексное сопротивление стремится к нулю. На низких частотах сопротивление чисто активное [89, стр. 129].

Схема 3 (рисунок 16) импеданс можно представить в виде:

$$Z'' = R_1 + \frac{1}{(1/R_2 + j\omega C)}, Z' = \omega C R_2^2 / (1 + \omega^2 C^2 R_2^2) \quad (36)$$

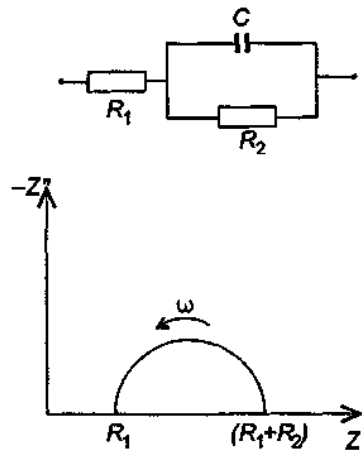


Рисунок 16 – Годограф импеданса для цепи из параллельно соединенных сопротивления и емкости

Действительно, при высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует сопротивление R_2 (поскольку $Z_c = 1/\omega C \rightarrow 0$ при $\omega \rightarrow \infty$), и вся электрическая цепь ведет себя подобно активному сопротивлению R_1 , т.е. импеданс представлен одной

точкой с координатами $(R_1, 0)$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) общий импеданс цепи будет определяться параллельной цепочкой (R_2C) с учетом смещения по активной составляющей на частотно-независимую величину R_1 , т.е. годограф будет иметь вид полуокружности, смещенной вправо от начала координат на величину "добавочного" сопротивления R_1 . Импеданс схемы 3 описывается также уравнением окружности. Физическая интерпретация схемы 3 может заключаться в следующем. Предположим, что мы используем не полностью блокирующие электроды; это означает, что через границу может протекать электрический ток, т.е. наш конденсатор имеет утечку. Таким образом, сопротивление R_1 характеризует сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод/электролит [89, стр. 130].

Схема 4 (рисунок 17). В случае, если постоянные времени $\tau_1 = R_1C_1$ и $\tau_2 = R_2C_2$ существенно различны, то нетрудно показать, что годограф импеданса для двух параллельных цепочек, соединенных последовательно, будет представлять две неперекрывающиеся окружности. Если τ_1 и τ_2 отличаются незначительно, то наблюдается перекрывание полуокружностей. Добавление большой емкости C_3 (намного больше C_2) слабо сказывается на форме годографа при относительно высоких частотах (так как сопротивление $1/\omega C_3$ мало), но приводит к появлению так называемой "шпоры" (т.е. прямой, выходящей из точки пересечений второй полуокружности с осью абсцисс) в спектре импеданса в низкочастотной части. Возможна следующая интерпретация параметров схемы 4. Цепочка (R_1C_1) отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных зерен (кристаллитов) поликристаллического образца (керамики), а цепочка (R_2C_2) - сопротивлению и емкости границ зерен, емкость C_3 соответствует емкости двойного слоя на контактах электрод/образец [89, стр. 131].

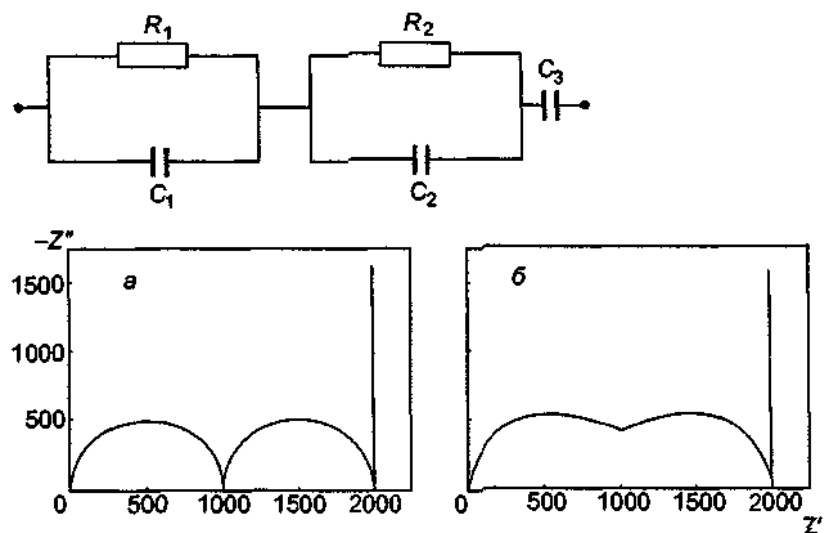


Рисунок 17 – Эквивалентная электрическая схема и годографы ее импеданса для двух случаев а) $\tau_1 \gg \tau_2$, б) $\tau_1 \approx \tau_2$

При изучении электрохимических процессов, протекающих на границе, часто сталкиваются с ситуацией, когда кинетика переноса заряда полностью контролируется

диффузией частиц к межфазной границе В этом случае в рассмотрение вводится новый элемент электрической цепи - элемент Варбурга, чей импеданс записывается в виде:

$$Z_w = (1 - j) \frac{W}{\omega^{0.5}}, \quad (37)$$

где W – постоянная Варбурга зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии. Для построения импеданса Варбурга найдем, что отношение $Z'/Z''=1$. Это означает что годограф представляет прямую линию (рисунок 18) выходящую из начала координат с углом наклона 45° [90-95].

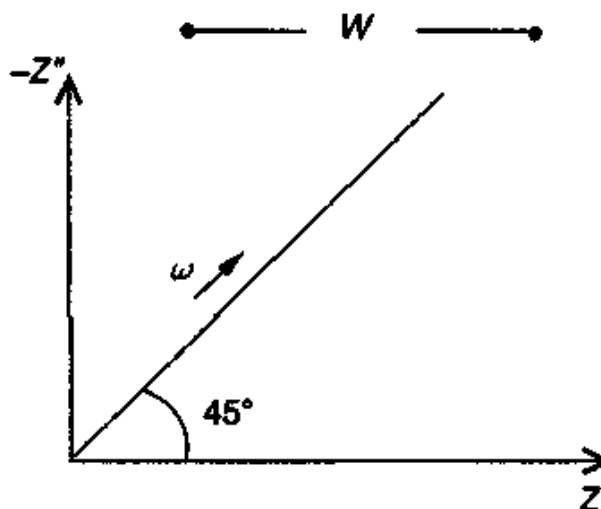


Рисунок 18 – Элемент Варбурга и его годограф импеданса

Экспериментальные зависимости годографов импеданса зачастую имеют вид части полуокружности с центром, лежащим ниже абсцисс (рисунок 19) [89, стр. 133]. Для описания такого типа кривых необходимо вводить, новый частотно-зависимый элемент электрической цепи, так называемый элемент постоянного угла сдвига фаз (Constant phase element - CPE, или P), импеданс которого записывается в виде:

$$Z_p^* = Z_0 (i\omega)^{-n} = (Z_0 / \omega^n) [\cos(\pi n / 2) - i \sin(\pi n / 2)], \quad (38)$$

где $0 < n < 1$.

Для описания проводимости в объеме твердых поликристаллических электролитов, которым несвойственна гетерогенность, каждому локальному объему свойственна определенная проводимость и своя постоянная времени.

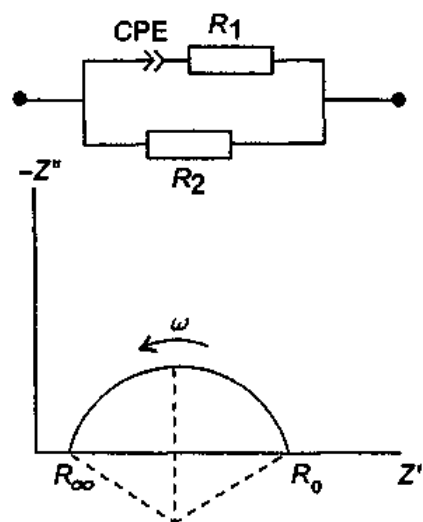


Рисунок 19 – Эквивалентная электрическая схема с элементом постоянного сдвига фаз и его годограф импеданса

Численные значения сопротивлений можно получить из точек пересечения окружностей с горизонтальной осью, а значения емкостей из уравнения для максимального значения частоты $\omega_{\max} RC = 1$. Для соотнесения экспериментальных значений величин емкости можно использовать таблицу [90, стр.66].

Таблица 1 – Величины емкости и их возможная интерпретация

Емкость С, Ф	Возможное объяснение
10^{-12}	Объемное сопротивление и емкость отдельных зерен
10^{-11}	Вторая фаза
$10^{-11}-10^{-8}$	Границы зерен
$10^{-9}-10^{-7}$	Поверхностные слои
$10^{-7}-10^{-5}$	Контакты электрод-образец
10^{-4}	Электрохимическая реакция

Величины объемного сопротивления и сопротивления межзеренных границ почти всегда сильно зависят от температуры, тогда как для емкостей эта зависимость не характерна, Объемное сопротивление шунтировано объемной емкостью, связанной с геометрической емкостью образца (или ячейки) и диэлектрической проницаемостью. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов характеризует их в отсутствие перемещения ионов на большие расстояния. Таким образом, как и в обычных диэлектриках, величины ϵ и объемная емкость связаны с поляризацией атомов и электронов.

Значения R определяют по пересечению луча или полуокружности с осью Z' . Учитывая то, что каждая точка полуокружности или луча соответствует определенной частоте, измерениях чрезвычайно важно охватить достаточно широкий интервал

частот. Напротив, результаты, полученные на единственной частоте, трудно интерпретировать, так как неизвестно, лежат ли они на луче (и тогда величина R найдена корректно) или на полуокружности (и тогда найденная величина Z' меньше действительного значения R).

При анализе годографов импеданса поликристаллических керамических образцов можно выделить две или три пересекающихся полуокружности, первая из которых выходит из начала координат. Первая полуокружность отсекает на оси $Re(Z)$ объёмное сопротивление, вторая – зернограничное сопротивление, третья полуокружность – электродное сопротивление. В качестве примера на рисунке 20 представлены импедансные диаграммы для кислородно-ионного проводника $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [90, стр.66]. Каждый полукруг на диаграмме отвечает параллельному сочетанию емкости и сопротивления.

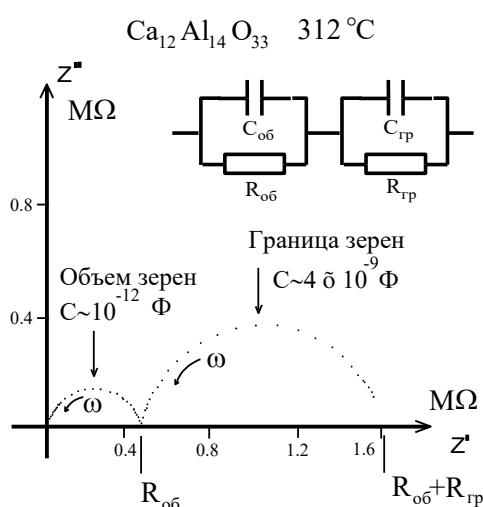


Рисунок 20 – Годограф импеданса образца $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильной интерпретации результатов, которая усложняется тем, что эквивалентная схема ячейки (т. е. схематическое представление последней в виде комбинации сопротивлений и емкостей), как правило, неизвестна и, по сути, образец с примыкающими электродами представляет собой электрический «черный ящик» [96]. Это означает, что величины R и C , найденные при уравнивании моста на какой-либо фиксированной частоте, совсем не обязательно должны соответствовать реальным R и C образца или ячейки. Поэтому необходимо проводить измерения в широком интервале частот и выделять ту область, где измеряемые величины соответствуют истинному объёмному сопротивлению образца.

Многие измерения на переменном токе выполнены с применением блокирующих электродов из золота или платины. В этом случае не происходит разряда ионов или других реакций на границе электрод- электролит и, следовательно, эта граница может быть эквивалентно представлена как емкость двойного слоя $C_{дс}$, типичная величина которой составляет $1\text{мкФ}/\text{см}^2$.

Изучение электропроводности образцов проводили в 2-контактной электрохимической ячейке методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне от 10Гц до 1 МГц. Конструкционная схема ячейки представлена на рисунке 21.

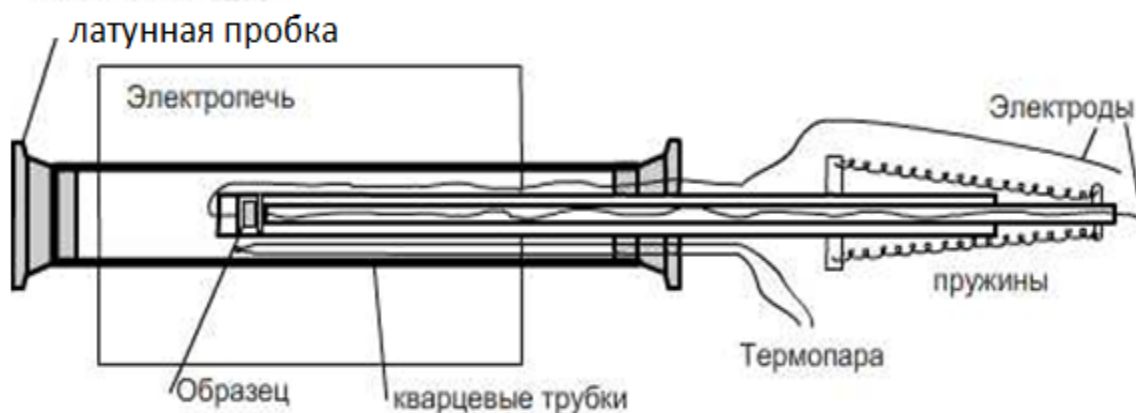


Рисунок 21 – Электрохимическая ячейка для измерения температурной зависимости электропроводности

На внешнюю алундовую трубку, помещенную в печь с силиковыми нагревателями надеты латунные пробки. Во внутрь трубки вставлены кварцевые трубки с платиновыми электродами. Непосредственно вблизи термопары расположен образец, помещенный между двумя платиновыми электродами, токосъемы которых выведены из ячейки и позволяют фиксировать сопротивление образца. Температура вблизи исследуемого объекта контролируется термопарой. ЭДС измеряли при помощи цифрового вольтметра В7-40/3 или измерителя импеданса.

Относительная погрешность измерений составляющих импеданса находится в пределах 0,3-0,5% (в зависимости от величины измеряемого импеданса и частоты).

Измерение электропроводности проводили в интервале температур 25-650°C. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\delta_{\sigma} = \frac{1}{R} \times \left(\frac{l}{S} \right), \quad (39)$$

где l толщина образца, см; S - площадь поверхности поперечного сечения, см²; R объемное сопротивление образца, Ом; рассчитанное из данных электрохимического импеданса. Предварительно были измерены вольтамперные характеристики таблетки из новых соединений. На рисунке 22 приведена фотография двухэлектродной электрохимической ячейки для исследования электропроводности от температуры.



Рисунок 22 – Электрохимическая ячейка для исследования температурной зависимости электропроводимости сыпучих и твердых материалов

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Рентгенографическое исследование соединений $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

Согласно методике, описанной в 2.3, проведен синтез 20 кобальтитов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). Полученные соединения равновесного состава были исследованы методом РФА на установке ДРОН - 2,0 при $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Предположим, что $\text{LaMgCoO}_{3,5}$ принадлежит к кубической системе. Тогда все Q_{hkl} имеют общий делитель. отношения двух Q_{hkl} будут целочисленным. Это следует из зависимости межплоскостных расстояний для кубической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (40)$$

Также числа будут представлять сумму трех квадратов целых чисел. Межплоскостные расстояния кристаллической структуры не удовлетворяют таким соотношением. Предположим, что данное соединение $\text{LaMgCoO}_{3,5}$ кристаллизуется в одной из средних сингоний. В этом случае:

$$Q_{hkl} = \frac{10000}{d_{hkl}} = 10000 \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = A(h^2 + k^2) + Cl^2 \quad (41)$$

Наша задача заключается в том чтобы найти такие значения A и C , которые вместе с индексами h, k, l дадут экспериментальные значения Q_{hkl} .

Тогда $Q_{100} = A; Q_{110} = 2A; Q_{200} = 4A; Q_{210} = 5A; Q_{220} = 8A$, величины Q зоны $hk0$ образуют ряды, $A(h^2 + k^2)$ соответствующий ряду $N = h^2 + k^2 = \{1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17, \dots\}$ т.е. $Q_n : Q_m \approx N_1 : N_2$.

Составим таблицу отношений Q_i/Q_j .

Таблица 2 – Отношений Q_i/Q_j

$Q_i \setminus Q_j$	$Q_1=319,1$	$Q_2=685,3$	$Q_3=858$	$Q_4=1067$	$Q_5=1128$
$Q_2=685,3$	2,1476	-	-	-	-
$Q_3=858$	2,68881	1,25201	-	-	-
$Q_4=1067$	3,34378	1,55698	1,24359	-	-
$Q_5=1128$	3,53494	1,64599	1,31469	1,05717	-
$Q_6=1364$	4,27452	1,99037	1,58974	1,27835	1,20922

И сравним эти значения с данными следующей таблицы.

Таблица 3 – Отношений сумм квадратов первых двух индексов плоскостей зоны $hk0$

Сумма квадратов	Сумма квадратов индексов плоскостей зоны $hk0$ ($h^2+k^2+l^2$)							
	1(100)	2(110)	4(200)	5(210)	8(220)	9(300)	10(310)	13(320)
1(100)	-	-	-	-	-	-	-	-
2(110)	2,00	-	-	-	-	-	-	-
4(200)	4,00	2,00	-	-	-	-	-	-
5(210)	5,00	2,50	1,25	-	-	-	-	-
8(220)	8,00	4,00	2,00	1,60	-	-	-	-
9(300)	9,00	4,50	2,25	1,80	1,125	-	-	-
10(310)	10,00	5,00	2,50	2,00	1,25	1,11	-	-
13(320)	13,00	6,50	3,25	2,60	1,625	1,44	1,3	-

Из таблицы видно, что $Q_3:Q_2=1,25\approx 10:8$; $Q_5:Q_2=1,25\approx 10:8$; $Q_2=8A$, $Q_3=10A$ из этого следует, что $A=Q_2/8\approx Q_3/10$; $A=85,8$.

Для того чтобы найти C воспользуемся другой таблицей будем искать разности.

Таблица 4 – Вспомогательная таблица для определения индекса Миллера

Q	Q-A	q-2A	Q-4A	Q-5A	Q-8A
319,1	232,7	146,3	-	-	-
685,3	598,9	512,5	339,7	253,3	-
858,0	771,6	685,2	512,4	426	166,8
1067	980,6	894,2	721,4	635	375,8
1128	1041,6	955,2	782,4	696	436,8
1364	1277,6	1191,2	1018,4	932	672,8

Рассмотрим самую минимальную разность в 1-ой строке 146,3, l может принимать значения 1,2,3; при $l=1$ ячейка получается очень большая, при $l=3$ маленькая, т.е. $l=2$, $4C=146,3$, тогда $C=146,3/4=36,57$. Используя полученные значения A и C найдем hkl для всех отражений.

Таблица 5 – Индицирование рентгенограмм порошков $\text{LaMgCoO}_{3,5}$

№	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{ЭКСП}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{ВЫЧ}}$
1	2	3	4	5	6
$\text{LaMgCoO}_{3,5}$					
1	20	5,598	319,1	112	324,1

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
2	26	3,820	685,3	220	689,8
3	9	3,414	858,0	310	862,3
4	16	3,061	1067	214	1037
5	20	2,977	1128	320	1121
6	91	2708	1364	006	1364
7	100	2,694	1377	400	1380
8	6	2,431	1692	332	1704
9	9	2,273	1936	107	1943
10	24	2,218	2033	117	2030
11	10	2,187	2091	306	2080
12	8	2,114	2196	501	2194
13	20	2,110	2298	510	2242
14	9	1,964	2592	208	2598
15	56	1,906	2755	440	2759
16	7	1,753	3254	602	3256
17	7	1,724	3365	444	3365
18	9	1,703	3448	620	3448
19	7	1,640	3717	604	3710
20	38	1,560	4100	517	4099
21	17	1,546	4184	329	4190
22	11	1,487	4522	641	4522
23	13	1,359	5263	715	5260
24	15	1,346	5518	800	5518
25	17	1,877	6132	1.0.12	6145
26	15	1,204	6898	840	6898

Далее по данным, приведенным в таблице 5 и данным индицирования остальных синтезированных соединений, были определены типы сингонии. Как видно из данных таблицы 5 величины опытных и расчетных значений $10^4/d^2$ и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей удовлетворительно согласуются между собой, что показывает достоверность и корректность результатов индицирования.

Поиск по кристаллографической базе похожих по составу показал три соединения со структурой показанной ниже на рисунках с кристаллохимическими данными, такие как пространственная симметрия,

параметры элементарной ячейки, координаты позиции ионов, заселенность позиции, локальная симметрия позиции иона.

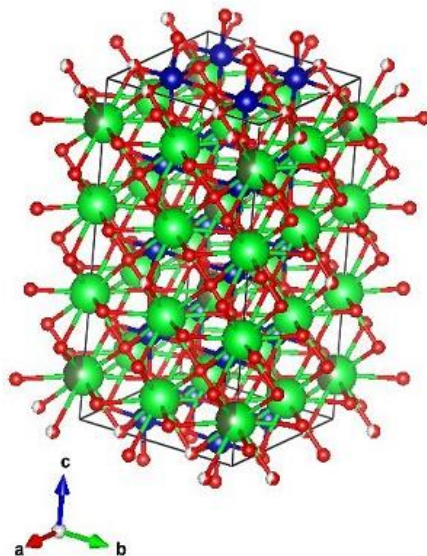


Рисунок 23 – Кристаллическая структура $\text{Er}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.78}$

Тип решетки *I*

Наименование пространственной группы *I4/mmm*

Номер пространственной группы 139

Параметры элементарной ячейки

$a=7,68120$; $b=7,68120$; $c=15,37550$;

$\alpha=90,0$; $\beta=90,0$; $\gamma=90,0$

Объем элементарной ячейки = $907,167305 \text{ \AA}^3$

Таблица 6 – Структурные параметры $\text{Er}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.78}$

Атом	Обозн.	x	y	z	Оcc.	U	Site	Sym.
Sr	Sr1	0,000	0,0000	0,1296	0,60	1,0	4e	<i>4mm</i>
O	O1	0,264	0,2640	0,1180	1,00	1,0	16m	<i>m</i>
Co	Co2	0,250	0,2500	0,2500	1,00	1,0	8f	<i>2/m</i>
O	O2	0,267	0,0000	0,0000	0,56	1,0	8i	<i>m2m</i>
O	O4	0,000	0,2540	0,2450	1,00	1,0	16n	<i>m</i>
Sr	Sr3	0,000	0,5000	0,1297	1,00	1,0	8g	<i>2mm</i>
Co	Co1	0,254	0,2543	0,0000	1,00	1,0	8h	<i>m2m</i>
O	O3	0,269	0,5000	0,0000	1,00	1,0	8j	<i>m2m</i>
Sr	Sr2	0,000	0,0000	0,6301	1,00	1,0	4e	<i>4mm</i>
Er	Er1	0,000	0,0000	0,1296	0,40	1,0	4e	<i>4mm</i>

Из рисунка 23 кристаллической структуры $\text{Er}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{2.78}$ видно что, Sr и La могут замещать друг друга, радиусы ионов соответственно равны 2,15А и

1,75А. Искажается кристаллическая решетка перовскита, в результате замещения. В новой структуре мы наблюдаем кристаллографически неэквивалентные позиции для Sr – 4e, 8g, в элементарной ячейке. В одной из позиций - 4e может находиться Er или Sr. Позиции ионов кислорода в кристаллической структуре 4 типов которые имеют разные координационное окружение и локальную симметрию. На следующем рисунке 24, мы можем наблюдать структуру искаженного перовскита которая имеет ромбоэдрическую ячейку с острыми углами $\alpha=60,99$; $\beta=60,99$; $\gamma=60,99$. Оси кислородных октаэдров расходятся с направлениями базовых векторов. Кобальт имеет координационное число 6, La имеет координационное число 8, в отличие от неискаженной структуры перовскита 12.

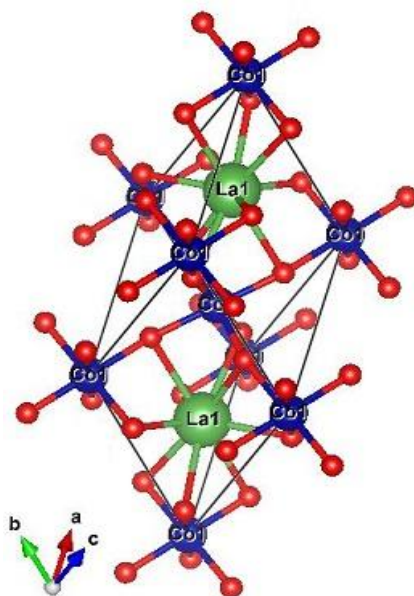


Рисунок 24 – Кристаллическая структура LaCoO_3

Тип решетки R

Наименование пространственной группы $R-3c$

Номер пространственной группы 167

Параметры элементарной ячейки

$a=5,34160$; $b=5,34160$; $c=5,34160$;

$\alpha=60,99$; $\beta=60,99$; $\gamma=60,99$

Объем элементарной ячейки = $110,1737 \text{ \AA}^3$

$Z=2$

Таблица 7 – Структурные параметры LaCoO_3

Атом	Обозн.	x	y	z	Occ.	U	Site	Sym.
La	La1	0,2500	0,2500	0,250	1,0	1,00	2a	32
O	O1	0,1978	0,3021	0,750	1,0	1,00	6	
Co	Co1	0,0000	0,0000	0,000	1,0	1,00	2b	-3

Третья структура $\text{Er}_2\text{BaCoO}_5$ упорядоченный твердый раствор $\text{ErBaCoO}_{3,5}$ и Er_2O_3 , структура которой изображена на рисунках 25, 26.

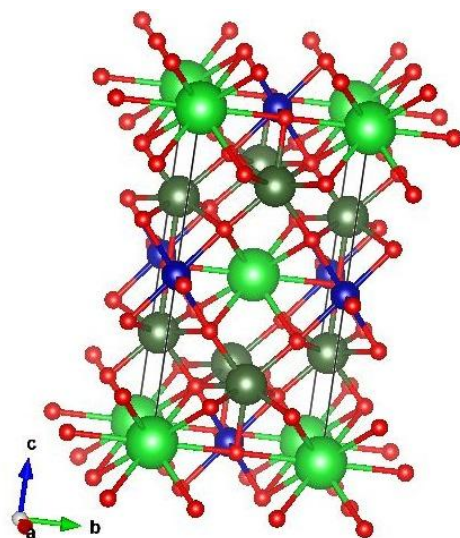


Рисунок 25 – Кристаллическая структура $\text{Er}_2\text{BaCoO}_5$

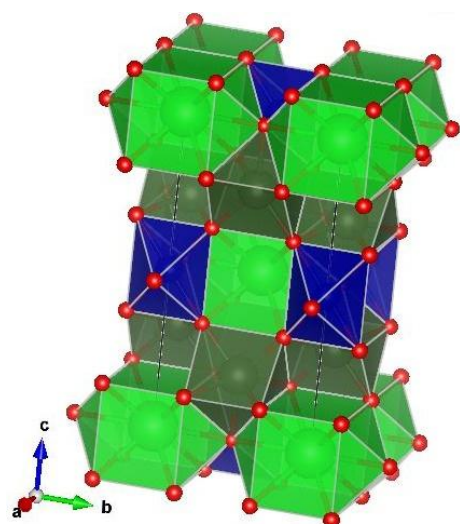


Рисунок 26 – Кристаллическая структура $\text{Er}_2\text{BaCoO}_5$ показанная с помощью полиэдров

Тип решетки I (объемоцентрированная)
Наименование пространственной группы $Immm$
Номер пространственной группы 71
 $Z=1$
Параметры элементарной ячейки
 $a=3,73400$; $b=5,77000$; $c=11,421$;
 $\alpha=90,0$; $\beta=90,0$; $\gamma=90,0$
Объем элементарной ячейки = $246,067488 \text{ \AA}^3$
 $Z=1$

Таблица 8 – Структурные параметры $\text{Er}_2\text{BaCoO}_5$

Атом	Обозн.	x	y	z	Occ.	U	Site	Sym.
Ba	Ba1	0,00000	0,00000	0,00000	1,000	1,000	2a	<i>mmm</i>
Er	Er1	0,50000	0,00000	0,70380	1,000	1,000	4j	<i>mm2</i>
Co	Co1	0,50000	0,50000	0,00000	1,000	1,000	2c	<i>mmm</i>
O	O1	0,50000	0,00000	0,50000	1,000	1,000	2d	<i>mmm</i>
O	O2	0,00000	0,75900	0,34800	1,000	1,000	8l	<i>m..</i>

В структуре $\text{Er}_2\text{BaCoO}_5$ и LaCoO_3 координационное число редкоземельных элементов определяется соотношениями радиусов иона с кислорода и равно 8, у бария 10. Во всех структурах кобальт находится в октаэдрическом окружении с координационным числом 6.

Таблица 9 – Индексирование дебаеграммы $\text{LaMgCoO}_{3,5}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{ЭКСП}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{ВЫЧ}}$
1	2	3	4	5
20	5,598	319,1	112	324,1
26	3,820	685,3	220	689,8
9	3,414	858,0	310	862,3
16	3,061	1067	214	1037
20	2,977	1128	320	1121
91	2708	1364	006	1364
100	2,694	1377	400	1380
6	2,431	1692	332	1704
9	2,273	1936	107	1943
24	2,218	2033	117	2030
10	2,187	2091	306	2080
8	2,114	2196	501	2194
20	2,110	2298	510	2242
9	1,964	2592	208	2598
56	1,906	2755	440	2759
7	1,753	3254	602	3256
7	1,724	3365	444	3365
9	1,703	3448	620	3448
7	1,640	3717	604	3710
38	1,560	4100	517	4099

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5
17	1,546	4184	329	4190
11	1,487	4522	641	4522
13	1,359	5263	715	5260
15	1,346	5518	800	5518
7	1,877	6132	1.0.12	6145
15	1,204	6898	840	6898

Индексирование рентгенограммы порошка $\text{LaMgCoO}_{3,5}$ проводили в предположении, что вещество кристаллизуется в одной из средних сингоний. Из таблицы 9 видно, что часть значений $10^4/d^2_{\text{ЭКСП}}$ можно отнести к зоне $hk0$, оставшиеся члены $10^4/d^2_{\text{ЭКСП}}$ должны иметь индексы $hk0$ или hkl .

Значения параметров элементарной ячейки вычисленные по $10^4/d^2_{\text{ЭКСП}}$ далее были уточнены, при помощи метода наименьших квадратов и равны: $a=b=10,77$ Å; $c=16,25$ Å, кристаллическая решетка имеет тетрагональную сингонию.

Таблица 10 – Индексирование дебаеграммы $\text{LaCaCoO}_{3,5}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{ЭКСП}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{ВЫЧ}}$
17	3,834	6803	220	678,5
5	3,644	7531	300	763,3
8	3,079	1055	115	1061
6	2,993	1116	320	1103
23	2,792	1283	006	1283
100	2,715	1357	400	1357
4	2,480	1626	206	1622
7	2,425	1701	420	1696
20	2,222	2025	414	2018
8	2,192	2081	207	2085
4	2,148	2167	217	2170
6	2,067	2341	415	2339
9	2,028	2431	227	2425
51	1,918	2718	440	2714
7	1,725	3389	620	3393

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5
12	1,703	3448	534	3454
5	1,594	3936	605	3943
39	1,570	4057	544	4047
15	1,549	4168	536	4167
4	1,400	5102	3.3.10	5091
4	1,390	5176	650	5174
14	1,345	5528	800	5428
12	1,214	6785	840	6785

Индицирование рентгенограммы порошка $\text{LaMgCoO}_{3,5}$ (таблица 10) проводили аналогично. К зоне $hk0$ относятся 11 линий из 25. Из этих значений можно однозначно определить A . Значения параметров элементарной ячейки вычисленные по $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ также были уточнены, при помощи метода наименьших квадратов и равны: $a=b=10,86\text{Å}$; $c=16,75\text{Å}$, кристаллическая решетка имеет тетрагональную сингонию.

Таблица 11 – Индицирование дебаеграммы $\text{LaSrCoO}_{3,5}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
18	3,834	6803	220	684,1
25	3,661	7461	213	741,9
19	3,079	1055	115	1044
16	2,985	1122	320	1112
95	2,821	1257	006	1257
100	2,711	1361	400	1368
9	2,470	1639	305	1643
8	2,281	1922	404	1926
12	2,218	2033	306	2027
32	2,090	2289	502	2278
35	2,042	2398	118	2406
8	1,972	2574	208	2577
41	1,913	2733	410	2736
8	1,689	3505	229	3513
16	1,650	3673	1.1.10	3663

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
34	1,574	4036	615	4037
17	1,407	5051	519	5052
8	1,361	5399	618	5399
7	1,352	5473	800	5473
11	1,232	6588	2.2.13	6589
20	1,209	6841	820	6841

Из значений $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ определили *A*. Анализ остальных значений позволил определить значение *C*. Значения параметров элементарной ячейки вычисленные по $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ также были уточнены, при помощи метода наименьших квадратов в программе Microsoft Excel и равны: $a=b=10,81\text{Å}$; $c=16,92\text{Å}$.

Таблица 12 – Индексирование дебаеграммы $\text{LaBaCoO}_{3,5}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
23	3,834	6803	220	674,9
35	3,680	7388	213	729,6
21	3,425	8525	310	843,6
31	3,189	9833	223	982,7
19	3,035	1085	320	1097
26	2,930	1182	205	1192
100	2,850	1231	006	1231
93	2,721	1351	100	1350
12	2,567	1518	330	1518
12	2,521	1574	412	1571
12	2,430	1695	420	1687
12	2,291	1905	226	1906
17	2,227	2016	207	2013
40	2,180	2204	510	2193
38	2,071	2332	326	2328
42	1,925	2699	440	2700
7	1,864	2878	538	2868
12	1,704	3444	229	3445

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5
14	1,677	3556	445	3555
26	1,650	3673	526	3677
35	1,597	3921	446	3931
16	1,580	4016	544	4006
5	1,534	4250	711	4252
16	1,430	4890	730	4892
11	1,379	5259	2.0.12	5261
16	1,361	5399	800	5399
15	1,254	6359	4.1.12	6358
14	1,230	6610	421	6611
16	1,216	6740	840	6749

Значения параметров элементарной ячейки $\text{LaBaCoO}_{3,5}$ вычисленные по $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ также были уточнены, при помощи метода наименьших квадратов в программе Microsoft Excel и равны: $a=b=10,89 \text{ \AA}$; $c=17,10 \text{ \AA}$.

Изменения размера элементарной ячейки в зависимости от размера катионов показаны на рисунке 27.

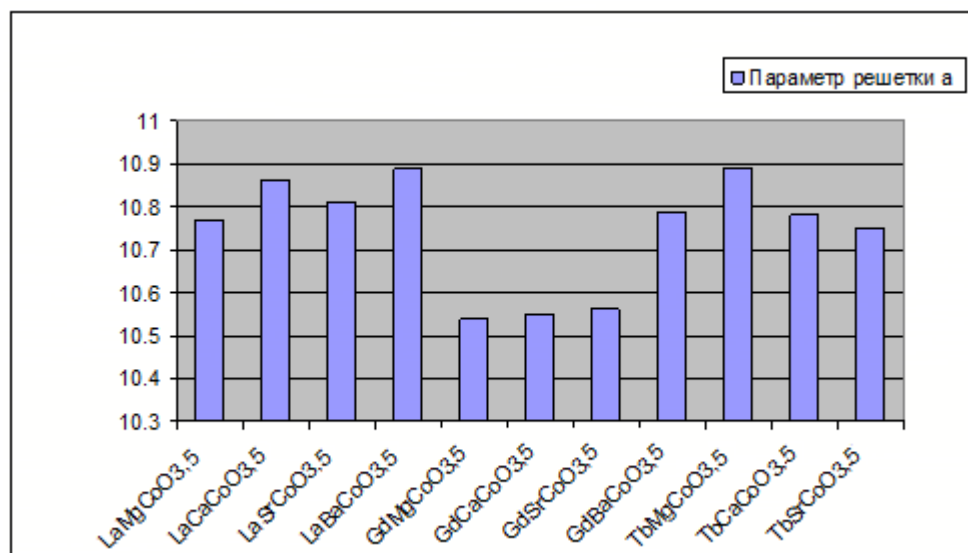


Рисунок 27 – Изменения параметра элементарной ячейки в зависимости от размера катионов

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что синтезированные кобальтиты имеют пространственную группу искаженного перовскита $Rm\bar{m}m$ и

можно предположить, что ионы Ln^{3+} и Me^{2+} могут замещать друг друга. Если не происходит резких изменений координационных чисел, то объем сложных оксидов увеличивается. Они имеют разную валентность и разные ионные радиусы имеют КЧ по кислороду, равное 12 (кубооктаэдрическое окружение), а в узлах элементарных ячеек находится ион Co^{3+} , КЧ которого по кислороду равно 6 и имеет октаэдрическое окружение [97]. В таблице 13 указаны кристаллографические характеристики новых соединений.

Таблица 13 Кристаллохимические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		V^0 , Å ³	$V^0_{\text{эл.яч.}}$, Å ³	Z	Плотность, г/см ³	
$\text{LaMgCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,77	16,25	1884,88	117,8	16	3,92	3,96
$\text{LaCaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,86	16,75	1975,49	123,47	16	3,96	4,01
$\text{LaBaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,89	17,10	2027,93	126,75	16	5,12	5,22
$\text{LaSrCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,81	16,92	1977,21	123,58	16	4,59	4,66
$\text{GdMgCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,54	16,25	1805,79	225,72	16	4,36	4,368
$\text{GdCaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,55	16,17	1798,96	224,87	16	4,61	4,615
$\text{GdSrCoO}_{3,5}$	тетрагон	10,56	16,20	1809,81	226,23	16	5,28	5,306
$\text{GdBaCoO}_{3,5}$	тетрагон	10,79	16,49	1919,45	239,93	16	5,66	5,670
$\text{TbMgCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,89	16,97	2012,51	125,78	16	3,93	4,00
$\text{TbCaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,78	16,75	1946,49	121,66	16	4,28	4,31
$\text{TbSrCoO}_{3,5}$	тетрагон	10,75	16,57	1914,87	119,6	16	5,02	5,11
$\text{TbBaCoO}_{3,5}$	тетрагон	10,61	16,72	1882,21	117,63	16	5,80	5,88
$\text{ErMgCoO}_{3,5}$	кубич.	10,54	10,54	1169,543	116,957	10	4,35	4,71
$\text{ErCaCoO}_{3,5}$	кубич.	10,54	10,54	1172,573	117,257	10	4,56	4,63
$\text{ErSrCoO}_{3,5}$	кубич.	10,54	10,54	1169,513	116,957	10	5,25	5,31
$\text{ErBaCoO}_{3,5}$	кубич..	10,51	10,51	1160,936	116,093	10	5,99	6,02
$\text{YbMgCoO}_{3,5}$	кубич.	10,42	10,42	1130,06	113,00	10	4,59	5,12
$\text{YbCaCoO}_{3,5}$	кубич.	10,41	10,41	1127,77	112,77	10	4,88	5,01
$\text{YbSrCoO}_{3,5}$	кубич.	10,42	10,42	1131,697	113,169	10	5,51	5,71
$\text{YbBaCoO}_{3,5}$	кубич.	10,41	10,41	1127,462	112,746	10	6,26	6,34

Как видно из данных таблицы 13 величины опытных и расчетных значений $10^4/d^2$ и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей удовлетворительно согласуются между собой, что показывает достоверность и корректность результатов индицирования. Соединение с Er и Yb являются кубическими кристаллами с меньшим числом формульных единиц, более высокую симметрию расположения ионов в элементарной ячейке и поэтому мы

наблюдаем на их дифрактограммах (рисунки 28-31) меньшее количество линий рефлексов при малых углах отражения.

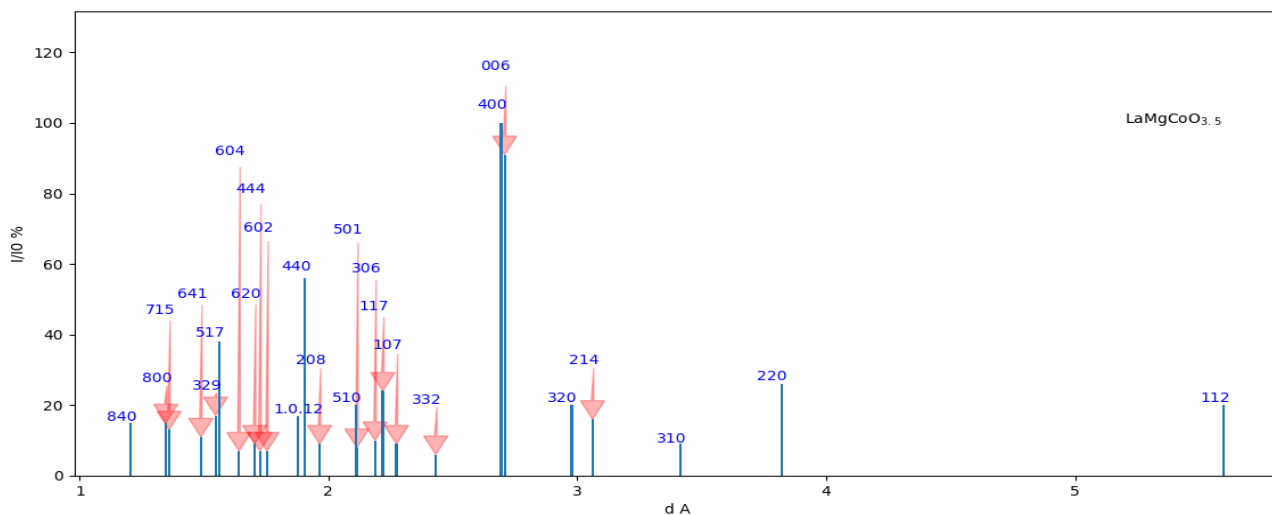


Рисунок 28 – Штрихрентгенограмма соединения $\text{LaMgCoO}_{3.5}$

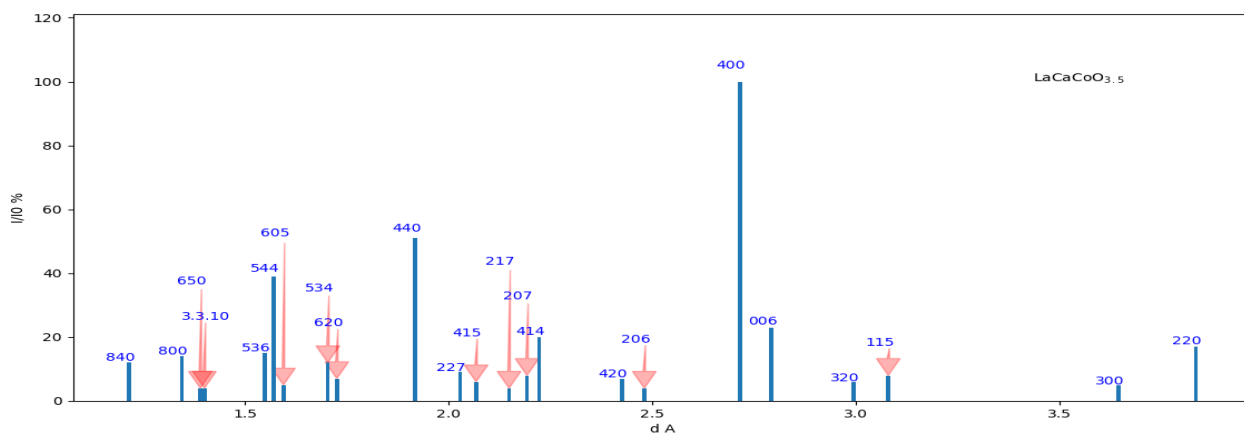


Рисунок 29 – Штрихрентгенограмма соединения $\text{LaCaCoO}_{3.5}$

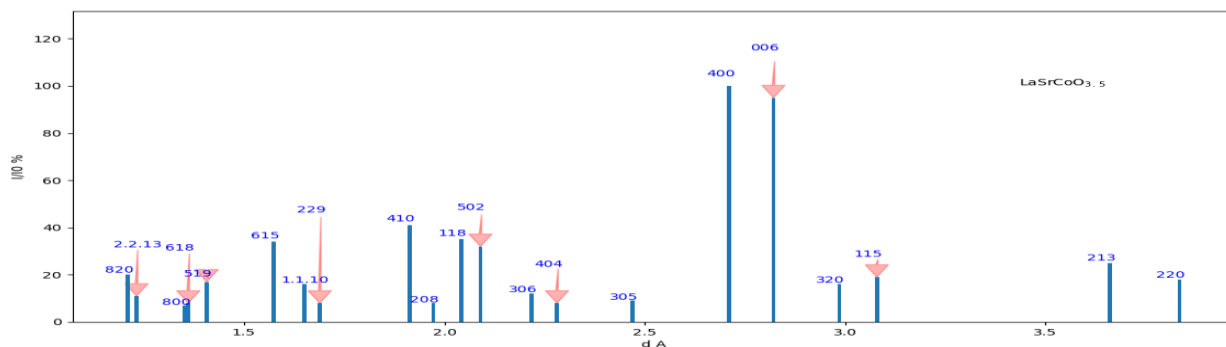


Рисунок 30 – Штрихрентгенограмма соединения $\text{LaSrCoO}_{3.5}$

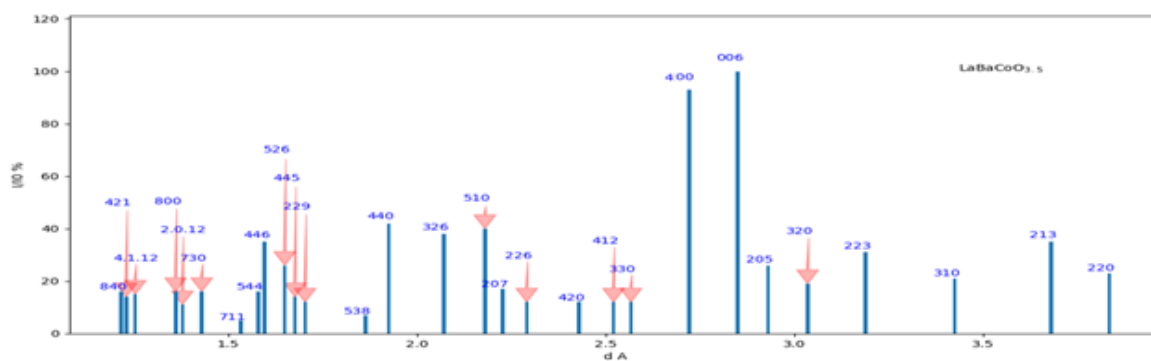


Рисунок 31 – Штрихрентгенограмма соединения $\text{LaBaCoO}_{3.5}$

Сравнивая дифрактограммы некоторые межплоскостные расстояния не претерпевают заметных изменений, с другой стороны с увеличением радиуса щелочноземельного элемента катиона A_2 в ряду Mg-Ca-Sr-Ba количество линий меняется, что говорит о искажениях вносимых в эту решетку данным элементом. Хотя количество атомов и пространственная группа не меняется мы наблюдаем появление новых линий и изменение межплоскостных расстояний.

Изменения расположения линий дифрактограмм от катиона A_1 показана на следующих рисунках 32-35.

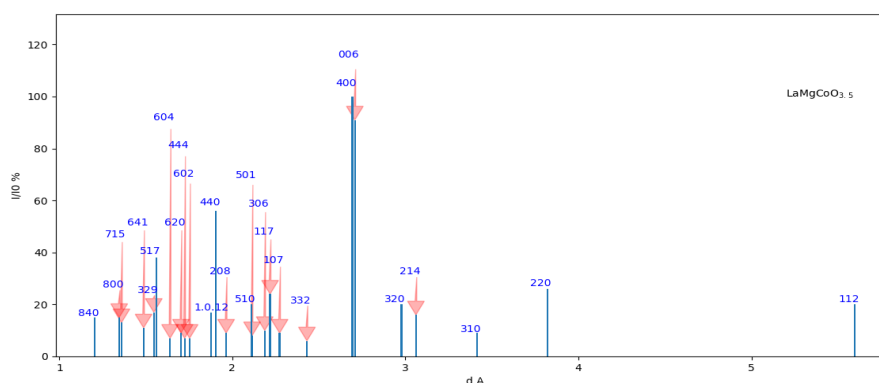


Рисунок 32 – Штрихрентгенограмма соединения $\text{LaMgCoO}_{3.5}$

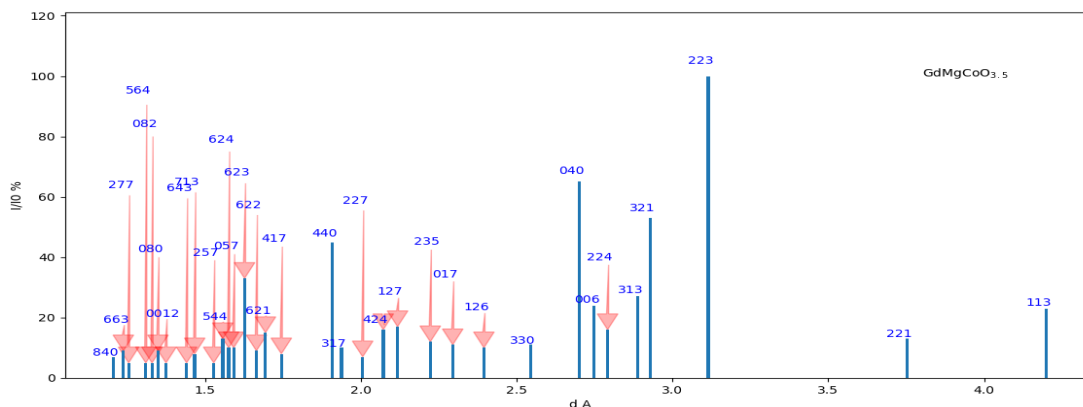


Рисунок 33 – Штрихрентгенограмма соединения $\text{GdMgCoO}_{3.5}$

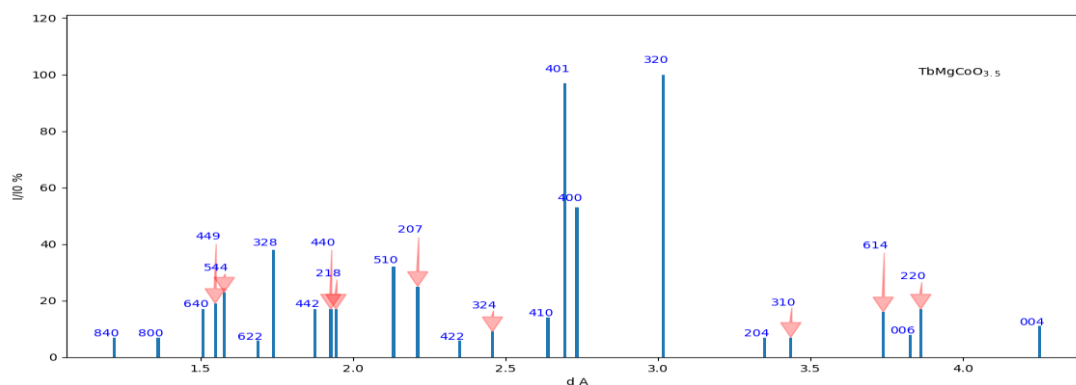


Рисунок 34 – Штрихрентгенограмма соединения $TbMgCoO_{3.5}$

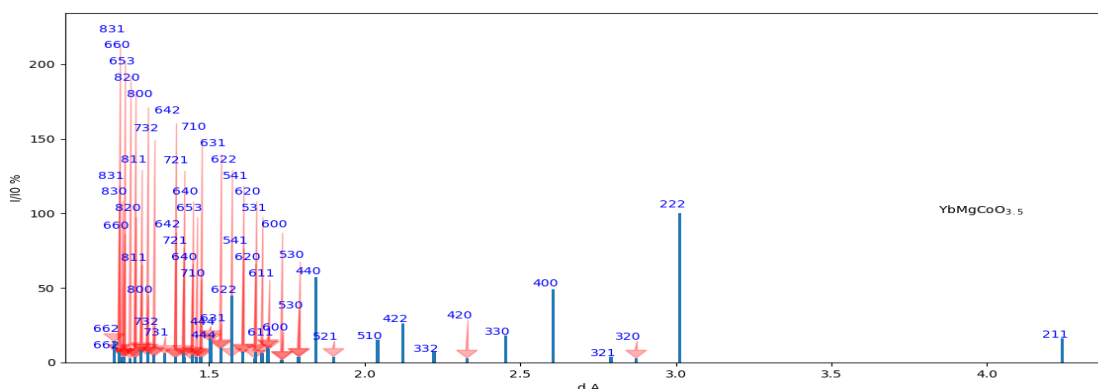


Рисунок 35 – Штрихрентгенограмма соединения $YbMgCoO_{3.5}$

Замена катиона РЗЭ вносит больше изменений, чем замена щелочноземельного металла. С учетом данных полученных в ходе индицирования дебаграмм, можно выполнить подбор стартовой модели кристаллической структуры новых полученных соединений, для решения структуры методом последовательного уточнения параметров кристаллической структуры методом Ритвельда. Решение структуры данных соединений, требует выполнения профильного анализа, для этого необходимы более точные измерения дифрактограмм.

3.2 Рентгенографическое исследование соединений $Ln_2M^I_3Fe_5O_{12}$ ($Ln - La, Gd, Tb, Er, Yb, M^I - Li, Na, K$)

Согласно методике, описанной в 2.1, проведен синтез 15 ферритов состава $La_2M^I_3Fe_5O_{12}$ ($Ln - La, Gd, Tb, Er, Yb, M^I - Li, Na, K$). Полученные соединения равновесного состава были исследованы методом РФА на установке ДРОН – 2,0 при CuK_{α} -излучении. Корректность индицирования проверялась хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Поиск по кристаллографической базе похожих по составу ферритов показал соединения со структурами показанными на рисунках 36-41.

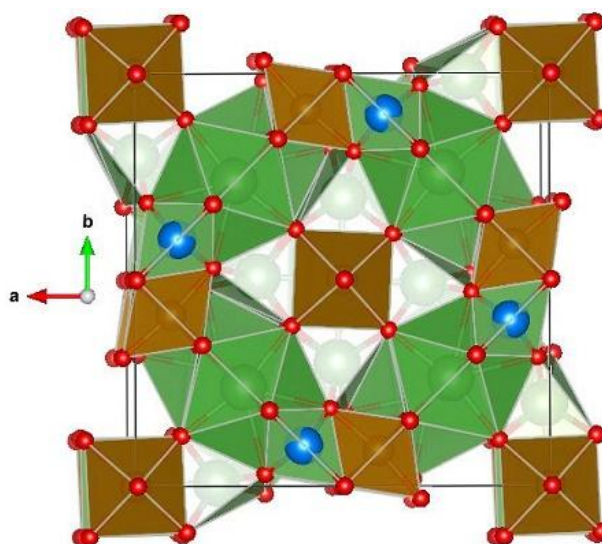


Рисунок 36 – Кристаллическая структура $\text{La}_{24}\text{Li}_{22}\text{Fe}_6\text{O}_{56}$ изображенная при помощи координационных полиэдров

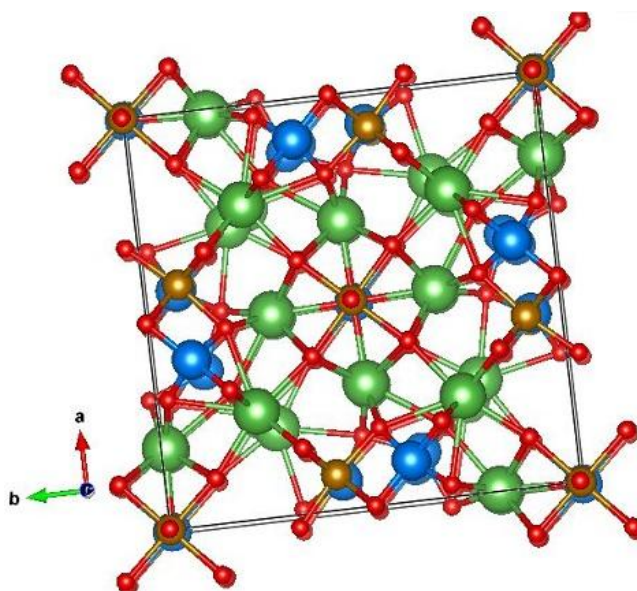


Рисунок 37 – Кристаллическая структура $\text{La}_{24}\text{Li}_{22}\text{Fe}_6\text{O}_{56}$

Тип решетки P

Наименование пространственной группы $P4/mbm$

Номер пространственной группы 127

Параметры элементарной ячейки

$a=13,24$; $b=13,24$; $c=7,497$;

$\alpha=90,0$; $\beta=90,0$; $\gamma=90,0$

Объем элементарной ячейки = $1314,206100 \text{ \AA}^3$

$Z=1$

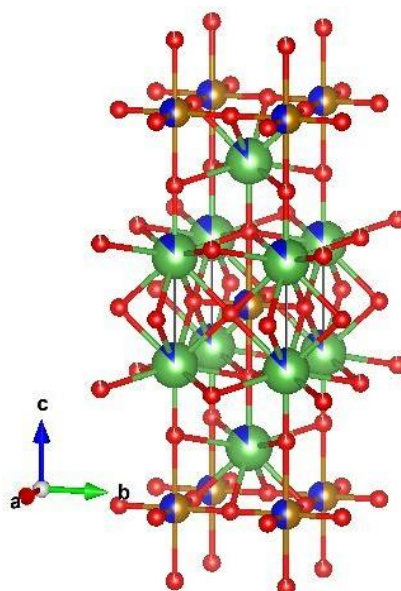


Рисунок 38 – Кристаллическая структура $\text{La}_{1.75}\text{Li}_{0.75}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3.92}$

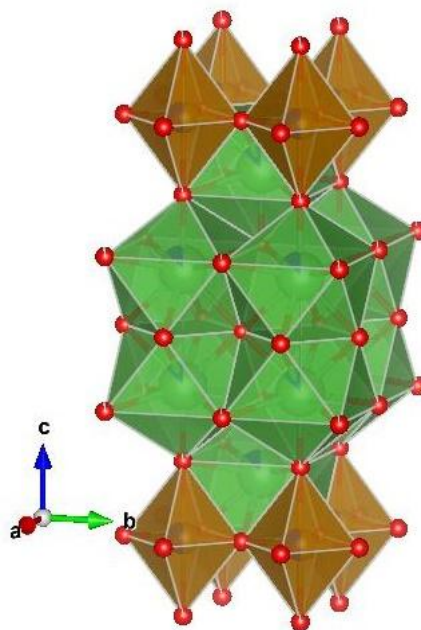


Рисунок 39 – Кристаллическая структура $\text{La}_{1.75}\text{Li}_{0.75}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3.92}$ изображенная при помощи координационных полиэдров

Тип решетки I

Наименование пространственной группы $I4/mmm$

Номер пространственной группы 139

Параметры элементарной ячейки

$a = 3,76500$; $b = 3,76500$; $c = 12,918$;

$\alpha = 90,0$; $\beta = 90,0$; $\gamma = 90,0$

Объем элементарной ячейки = $183,11557 \text{ \AA}^3$

$Z=1$

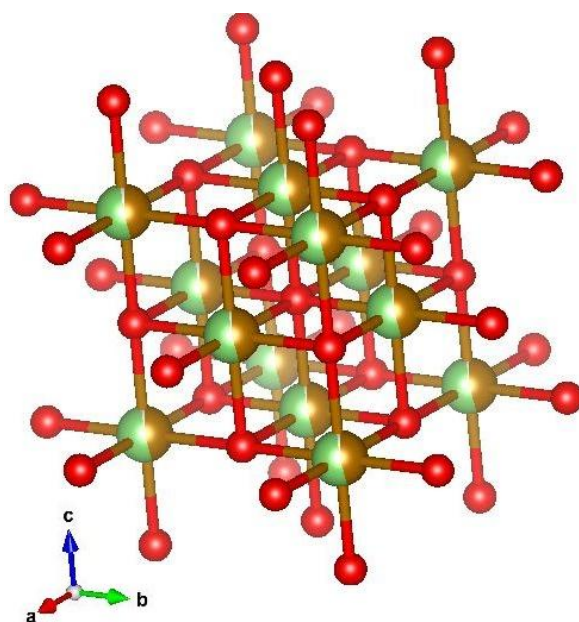


Рисунок 40 – Кристаллическая структура $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_2$

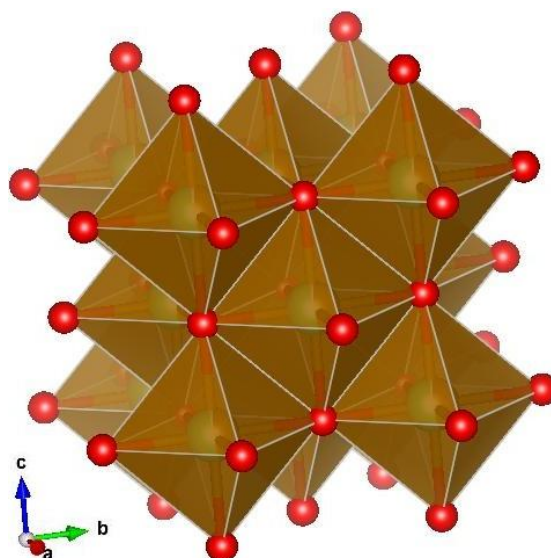


Рисунок 41 – Кристаллическая структура $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_2$ изображенная при помощи координационных полиэдров

Тип решетки F

Наименование пространственной группы $Fm-3m$

Номер пространственной группы 225

Параметры элементарной ячейки

$a=4,15200$; $b=4,15200$; $c=4,15200$;

$\alpha=90,0$; $\beta=90,0$; $\gamma=90,0$

Объем элементарной ячейки = $71,576757 \text{ \AA}^3$

$Z=1$

Таблица 14 – Структурные параметры $\text{Li}_{1,05}\text{Fe}_{0,95}\text{O}_2$

Атом	Обозн.	x	y	z	Осс.	U.	site	Sym.
Fe	Fe1	0,000	0,000	0,000	0,425	1,0	4a	$m-3m$
O	O1	0,500	0,500	0,500	1,000	1,0	4b	$m-3m$
Fe	Fe2	0,000	0,000	0,000	0,050	1,0	4a	$m-3m$
Li	Li1	0,000	0,000	0,000	0,525	1,0	4a	$m-3m$

Вышеприведенные примеры кристаллических структур сходных по составу новыми соединениями по химическому составу показывают что они имеют в качестве основного фрагмента кристаллической структуры октаэдры FeO_6 или LiO_6 , которые расположены в узлах гранцентрированной ячейке. Ионы Li^+ и Fe^{3+} имеют одинаковую симметрию окружения и координационное число равное 6. Они имеют разные размеры и валентность, и равновесная кристаллическая структура может образовать сверхструктуры размещения. Для $\text{Li}_{1,05}\text{Fe}_{0,95}\text{O}_2$ пространственная группа $Fm-3m$, размеры пор кислородных октаэдров вмещают в себя ионы Li^+ (1,57Å), Fe^{3+} (1,26Å).

Таблица 15 – Индексирование дебаеграммы $\text{La}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5
7,0	4,1917	569,1	004	566,2
15,0	4,0094	622,1	203	644,3
20,0	3,9345	646,0	220	651,5
10,0	3,575	782,4	222	793,1
15,0	3,2874	925,3	312	956,0
11,0	3,1703	994,9	214	973,4
59,0	2,8935	1194,4	322	1200,3
100,0	2,7775	1296,3	400	1303,0
15,0	2,5149	1581,1	206	1599,8
19,0	2,2630	1952,7	423	1947,3
5,0	2,1356	2192,6	424	2195,0
38,0	2,0776	2316,7	326	2332,8
15,0	2,0047	2488,3	522	2503,3
32,0	1,9582	2607,9	440	2606,1
23,0	1,9035	2759,9	530	2769,0
11,0	1,8551	2905,8	532	2910,5
12,0	1,8290	2989,3	515	3002,2

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5
15,0	1,8070	3062,6	611	3048,7
10,0	1,7956	3101,6	533	3087,5
10,0	1,7507	3262,7	620	3257,6
7,0	1,7083	3426,7	622	3399,2
47,0	1,5986	3913,1	544	3905,3
6,0	1,5586	4116,5	711	4107,4
9,0	1,5156	4353,4	721	4351,7
6,0	1,4936	4482,6	429	4495,4
25,0	1,4704	4625,2	528	4626,7
14,0	1,3853	5210,9	800	5212,2
5,0	1,3616	5393,9	637	5398,9
10,0	1,3037	5883,6	619	5879,9
5,0	1,2771	6131,3	629	6124,2
6,0	1,2560	6339,0	718	6337,0
12,0	1,2391	6513,1	840	6515,2
7,0	1,1979	6968,8	761	6957,8
10,0	1,1824	7152,7	904	7162,9

Индицирование рентгенограммы порошка $\text{La}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ проводили в предположении, что данные соединения кристаллизуются в одной из средних сингоний. Попытки индировать в других низших и высоких сингониях дают большие расхождения между $10^4/d^2_{\text{эксп}}$, $10^4/d^2_{\text{выч.}}$, и показали плохие результаты. Из значений $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ как и в случае кобальтитов определили *A*. Анализ остальных значений позволил определить значение *C*. Значения параметров элементарной ячейки вычисленные по $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ также были уточнены, при помощи метода наименьших квадратов в программе Microsoft Excel и равны: $a=b=11,08\text{Å}$; $c=16,81\text{Å}$.

Таблица 16 – Индицирование дебаеграммы $\text{La}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5
16	4,2701	548,4	212	545,2
16	3,9169	651,8	220	652,4
100	2,7747	1298,9	400	1304,8

Продолжение таблицы 16

1	2	3	4	5
27	2,6234	1453,0	330	1467,9
6	2,5323	1559,4	206	1563,2
24	2,2479	1979,0	306	1970,9
32	1,9582	2607,9	440	2609,6
11	1,7532	3253,4	620	3262,0
6	1,7036	3445,8	0.0.10	3436,0
42	1,5986	3913,1	544	3893,3
7	1,5156	4353,4	721	4356,5
4	1,4763	4588,4	546	4580,5
21	1,3848	5214,7	800	5219,2
6	1,3064	5859,3	823	5854,6
18	1,2372	6533,5	840	6524,0
8	1,1785	7200,7	836	7190,1

Значения параметров элементарной ячейки вычисленные по $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ и уточненные, при помощи метода наименьших квадратов в программе Microsoft Excel и равны: $a=b=11,07\text{ \AA}$; $c=17,06\text{ \AA}$.

Таблица 17 – Индицирование дебаеграммы $\text{La}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{ \AA}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5
3,0	4,5090	491,9	004	480,6
19,0	3,9345	646,0	220	650,0
4,0	3,5993	771,9	301	761,2
4,0	3,5274	803,7	310	812,4
5,0	2,9035	1186,2	322	1176,3
100,0	2,7775	1296,3	400	1299,9
3,0	2,6553	1418,3	411	1411,2
3,0	2,3700	1780,3	404	1780,5
21,0	2,2630	1952,7	334	1943,0
2,0	2,1921	2081,0	118	2084,7

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5
4,0	2,1275	2209,3	307	2202,9
3,0	2,0154	2461,9	416	2462,4
5,0	2,0500	2379,5	406	2381,2
14,0	1,9616	2598,8	440	2599,8
3,0	1,9060	2752,7	209	2757,8
7,0	1,7532	3253,4	620	3249,8
29,0	1,6007	3902,8	339	3895,3
11,0	1,3868	5199,6	800	5199,6
4,0	1,3088	5837,9	660	5849,6
10,0	1,2402	6501,5	840	6499,5
4,0	1,2269	6643,3	6.1.11	6640,3
4,0	1,1828	7147,9	739	7145,0

Значения параметров элементарной ячейки $\text{La}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ вычисленные по $10^4/d^2_{\text{эксп}}$ и уточненные в программе Microsoft Excel равны: $a=b=11,09 \text{ \AA}$; $c=18,25 \text{ \AA}$. Данные РФА по новым синтезированным соединениям, для которых были определены типы сингонии и параметры элементарных ячеек и экспериментальные и теоретические значения плотностей синтезированных соединений, приведены ниже в таблице 18.

Как видно из данных таблицы 18 величины опытных и расчетных значений $10^4/d^2$ и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей удовлетворительно согласуются между собой, что показывает достоверность и корректность результатов индицирования.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что синтезированные ферриты имеют пространственную группу искаженного перовскита $R\bar{3}m$ и можно предположить, что кристаллическая структура новых соединений также состоит из октаэдров в центре которых может находиться ион железа(III) или щелочной металл (I). Ион Li^+ и ион Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении кислорода и КЧ равно 6. Кристаллическая структура феррита сложнее чем структура кобальтитов, так как в элементарной ячейке находится больше атомов, объем элементарной ячейки менее зависит от лантаноидного сжатия ионов РЗЭ [98].

Таким образом, впервые были синтезированы 15 ферритов, определены типы их сингонии, параметры элементарных ячеек, рентгеновские и пикнометрические плотности.

Таблица 18 - Кристаллохимические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		$V^0, \text{Å}^3$	$V_{\text{эл.яч.}}^0, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a	c				рент.	пикн.
$\text{La}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	11,08	16,81	2064,1	258,0	8	4,95	4,94
$\text{La}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	11,07	17,06	2091,9	261,5	8	5,19	5,18
$\text{La}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	11,09	18,25	2245,9	280,7	8	5,12	5,05
$\text{Gd}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	11,12	15,85	1958,2	244,8	8	5,47	5,42
$\text{Gd}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	11,12	16,18	2000,7	250,1	8	5,67	5,62
$\text{Gd}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,87	18,67	2204,4	275,5	8	5,44	5,41
$\text{Tb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,81	16,79	1963,3	245,4	8	5,48	5,45
$\text{Tb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	11,07	16,23	1989,9	248,7	8	5,73	5,71
$\text{Tb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,82	18,74	2193,5	274,2	8	5,49	5,40
$\text{Er}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,96	15,95	1916,8	239,6	8	5,73	5,69
$\text{Er}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,99	16,18	1955,1	244,4	8	5,94	5,9
$\text{Er}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,77	18,61	2158,7	269,8	8	5,68	5,61
$\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,89	16,00	1898,3	237,3	8	5,86	5,87
$\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,71	16,90	1936,7	242,1	8	6,08	6,18
$\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	тетрагон.	10,73	18,62	2142,1	267,2	8	5,79	6,01

3.3 Исследование температурной зависимости проводимости в интервале 25 - 650°C

Ниже в таблице 19 приведены экспериментальные и расчетные результаты полученные путем измерения комплексного сопротивления при изменении температуры от 20° до 600°C.

Таблица 19 - Зависимость электросопротивления (R), емкости (C), диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры ферритов $\text{Gd}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

T °C	R Ом	$\lg(1/R)$	C (пф)	$\lg(\epsilon)$	tgQ
1	2	3	4	5	6
21,658	23642764	-7,374	21,352	1,788	3,172
23,679	25965537	-7,414	20,831	1,778	3,399
38,69	25571489	-7,408	20,771	1,776	3,337

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4	5	6
63,116	30961564	-7,491	19,929	1,758	3,877
91,568	51655163	-7,713	18,342	1,722	5,953
121,193	98257984	-7,992	17,107	1,692	10,561
153,242	1,51E+08	-8,179	16,655	1,681	15,789
182,621	1,31E+08	-8,117	16,841	1,685	13,855
220,207	87114630	-7,94	18,004	1,714	9,855
246,68	57284592	-7,758	19,287	1,744	6,942
272,164	31709760	-7,501	21,597	1,793	4,303
296,867	17684115	-7,248	25,085	1,858	2,787
320,727	9304639	-6,969	30,903	1,949	1,807
343,359	4739892	-6,676	40,106	2,062	1,194
364,57	2345710	-6,37	54,228	2,193	0,799
384,289	1231874	-6,091	73,014	2,322	0,565
403,102	702329	-5,847	98,961	2,454	0,437
420,852	385496	-5,586	142,957	2,614	0,346
437,688	181373,5	-5,259	228,824	2,818	0,261
453,445	62841,85	-4,798	408,232	3,07	0,161
468,031	13966,72	-4,145	877,831	3,402	0,077
481,594	5488,781	-3,739	1636,697	3,673	0,056
494,469	4052,159	-3,608	1996,285	3,759	0,051
506,469	3466,17	-3,54	2177,206	3,797	0,047
517,922	3040,676	-3,483	2523,64	3,861	0,048
528,812	2669,527	-3,426	2935,553	3,927	0,049
539,031	2369,163	-3,375	3388,629	3,989	0,05
548,625	2113,362	-3,325	3895,578	4,05	0,052
557,953	1888,401	-3,276	4529,386	4,115	0,054
566,438	1704,917	-3,232	5178,936	4,173	0,055
574,531	1543,161	-3,188	6022,483	4,239	0,058
582,031	1414,024	-3,15	6874,889	4,296	0,061
588,641	1311,449	-3,118	7804,423	4,351	0,064
594,641	1226,828	-3,089	8681,961	4,398	0,067
600,219	1156,947	-3,063	9572,026	4,44	0,07

Из таблицы видно, что сопротивление при повышении температуры от 21° до 600 °С уменьшилась от 23 МОм до 1,15КОм, емкость образца увеличилась от 21пФ до 9,6 нФ. Одновременно с ростом температуры уменьшается активное и реактивная части комплексного сопротивления, значит и полное комплексное сопротивление. Тангенс угла потерь уменьшается, так как активное сопротивление уменьшается медленнее, чем уменьшается емкость образца,

также наблюдается его немонотонный характер зависимости от температуры. Также наблюдается рост диэлектрической проницаемости на три порядка. Но здесь значения диэлектрической проницаемости были получены расчетным путем, считая образец однородной средой, которая находится между двумя плоскими электродами. На самом деле образец представляет собой спеченный порошок, который имеет внутренние поверхности. Поверхности зерен могут накапливать заряды и поэтому обладают своей емкостью, которую можно определить методом электрохимического импеданса [97]. Ниже в таблице 20 приведены такие же данные для других соединений $Gd_2Na_3Fe_5O_{12}$, $Gd_2K_3Fe_5O_{12}$.

Таблица 20 - Зависимость сопротивления (R), емкости (C), проницаемости (ϵ) от температуры $Gd_2Na_3Fe_5O_{12}$ и $Gd_2K_3Fe_5O_{12}$

Т °С	R Ом	$lg(1/R)$	C (пф)	$lg(\epsilon)$	tgQ
1	2	3	4	5	6
21,602	27966428	-7,447	21,006	1,781	3,691
23,875	31486682	-7,498	20,767	1,776	4,109
39,028	32518589	-7,512	20,582	1,772	4,205
62,846	36266992	-7,56	20,301	1,767	4,626
90,764	46838105	-7,671	19,621	1,752	5,774
119,273	66261066	-7,821	19,535	1,75	8,133
150,781	59183015	-7,772	20,233	1,765	7,524
180,195	45240805	-7,656	21,275	1,787	6,047
208,156	25632358	-7,409	23,364	1,828	3,763
235,328	12506885	-7,097	27,237	1,894	2,14
261,656	5374299	-6,73	34,38	1,995	1,161
286,594	2335848	-6,368	52,834	2,182	0,775
310,836	1062081	-6,026	96,304	2,443	0,643
334,141	544080,9	-5,736	176,905	2,707	0,605
356,305	324631,1	-5,511	278,865	2,904	0,569
376,68	213069,8	-5,329	375,445	3,034	0,503
395,648	145328	-5,162	472,88	3,134	0,432
413,438	99707,03	-4,999	591,422	3,231	0,371
429,969	67787,82	-4,831	758,776	3,339	0,323
445,789	46190,43	-4,665	944,392	3,434	0,274
460,531	32543,08	-4,512	1141,103	3,516	0,233
474,352	23649,78	-4,374	1361,961	3,593	0,202
487,195	17771,55	-4,25	1604,93	3,664	0,179

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6
499,57	13614,67	-4,134	1906,353	3,739	0,163
511,078	10645,18	-4,027	2278,992	3,817	0,152
521,969	8522,108	-3,931	2715,945	3,893	0,145
532,406	6948,181	-3,842	3260,22	3,972	0,142
542,266	5776,149	-3,762	3810,536	4,04	0,138
551,422	4884,753	-3,689	4365,165	4,099	0,134
560,156	4215,363	-3,625	4877,605	4,147	0,129
568,453	3731,108	-3,572	5286,358	4,182	0,124
576,125	3366,366	-3,527	5597,916	4,207	0,118
583,359	2984,376	-3,475	6059,043	4,241	0,114
590,688	2418,433	-3,384	6833,345	4,294	0,104
597,109	1822,332	-3,261	7568,891	4,338	0,087
602,984	1449,136	-3,161	8397,866	4,383	0,076
$Gd_2K_3Fe_5O_{12}$					
21,799	2896026	-6,462	31,134	1,952	0,567
24,575	4791197	-6,68	28,021	1,906	0,844
40,678	5124234	-6,71	27,88	1,904	0,898
65,353	7337216	-6,866	25,802	1,871	1,189
94,238	17046360	-7,232	21,588	1,793	2,312
123,527	40534786	-7,608	18,476	1,726	4,706
155,648	58271724	-7,765	17,746	1,708	6,497
185,172	52097907	-7,717	18,83	1,734	6,164
213,082	38006308	-7,58	20,95	1,78	5,003
239,422	24550172	-7,39	23,752	1,835	3,664
264,609	12171453	-7,085	27,551	1,899	2,107
288,492	5223617	-6,718	32,394	1,969	1,063
311,359	2202064	-6,343	38,475	2,044	0,532
333,414	982995,9	-5,993	47,151	2,132	0,291
354,898	505402,9	-5,704	60,24	2,239	0,191
374,602	305882,2	-5,486	76,537	2,343	0,147
393,664	200260	-5,302	96,888	2,445	0,122
411,758	136760,3	-5,136	126,27	2,56	0,109
428,617	95923,13	-4,982	169,479	2,688	0,102

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6
444,094	69281,21	-4,841	231,63	2,824	0,101
458,297	52584,55	-4,721	302,539	2,94	0,1
471,516	41064,63	-4,613	390,526	3,051	0,101
483,711	31540,87	-4,499	530,13	3,183	0,105
495,5	24202,73	-4,384	716,678	3,314	0,109
506,375	19046,72	-4,28	923,536	3,424	0,111
516,812	15254,73	-4,183	1166,359	3,526	0,112
526,703	12418,43	-4,094	1449,303	3,62	0,113
535,938	10257,11	-4,011	1769,58	3,707	0,114
544,703	8623,593	-3,936	2096,944	3,781	0,114
552,797	7338,931	-3,866	2465,014	3,851	0,114
560,484	6291,724	-3,799	2843,919	3,913	0,112
567,766	5430,712	-3,735	3231,342	3,968	0,11
574,625	4724,247	-3,674	3629,682	4,019	0,108
581,156	4148,614	-3,618	4034,725	4,065	0,105
587,516	3697,358	-3,568	4431,275	4,106	0,103
593,359	3364,126	-3,527	4778,021	4,138	0,101
598,297	3149,277	-3,498	5035,096	4,161	0,1

Сравнивая соответствующие данные двух таблиц можно обнаружить, характер температурных зависимостей соединений и диапазон изменений одинаковый, присущий данному типу соединений. Для остальных соединений с другими катионами, а также и для кобальтитов получены такие же температурные зависимости для сопротивления, емкости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Для сравнения электропроводностей разных соединений для анализа используются графики зависимостей $\log(1/R)$ от $1000/T$, для соединений температуры $Gd_2Na_3Fe_5O_{12}$, $Gd_2Na_3Fe_5O_{12}$ и $Gd_2K_3Fe_5O_{12}$, которые приведены на рисунке 42.

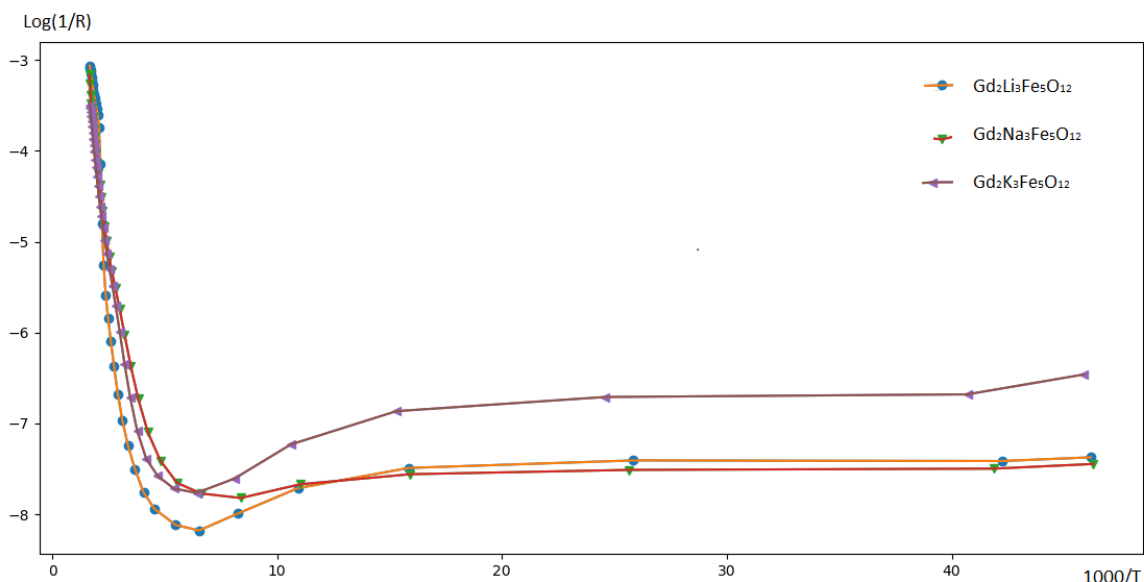


Рисунок 42 – Температурная зависимость проводимости для соединений $Gd_2Li_3Fe_5O_{12}$, $Gd_2Na_3Fe_5O_{12}$, $Gd_2K_3Fe_5O_{12}$

На рисунке 43 приведены температурные зависимости проводимости образцов новых кобальтитов лантана.

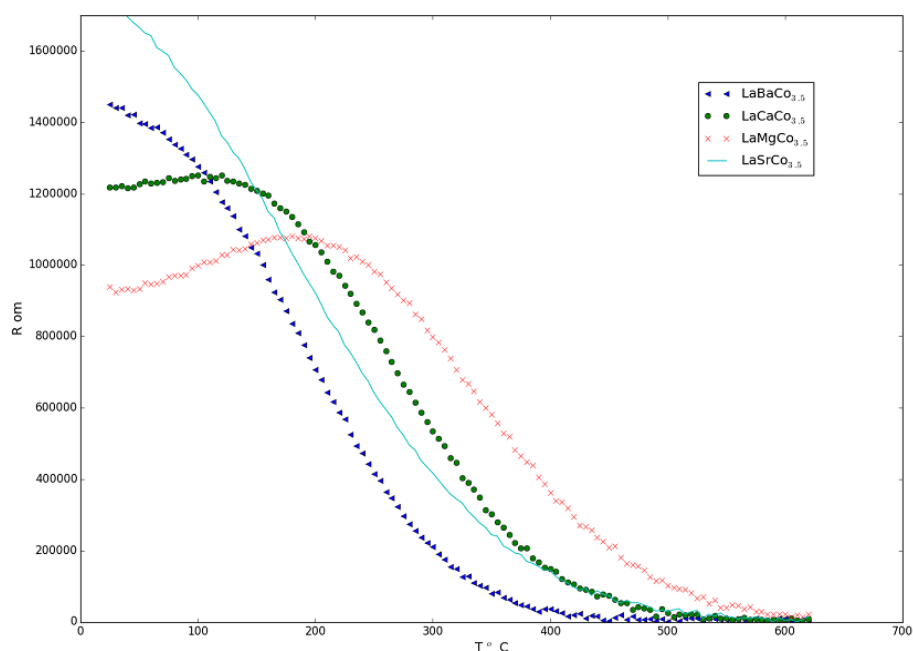


Рисунок 43 – Зависимость электрического сопротивления образцов $LaM^{II}CoO_{3.5}$, где M^{II} -Mg, Ca, Sr, Ba от температуры

На приведенных графиках можно выделить высокотемпературный и низкотемпературный участки. Из графика видно, что вначале наблюдается относительно незначительное увеличение сопротивления с ростом

температуры, которое сменяется уменьшением сопротивления образца от десятков МОм до нескольких Ом. Такой характер наиболее явно наблюдается у соединений с Mg и Ca. Также можно заметить в ряду Mg–Ca–Sr–Ba уменьшение сопротивления. Ширина температурного диапазона, где наблюдается переход диэлектрик – полупроводник составляет от 200 до 500°С около 300°С. Высокотемпературная часть кривой хорошо описывается формулой:

$$\delta_k = \delta_0 \exp(-E_a / k_B T), \quad (42)$$

где E_a – энергия активации проводимости. Энергия активации проводимости может быть найдена по наклону прямой в координатах $(\ln(\delta), 1/T)$. Наклоны зависимостей проводимости от температуры на высокотемпературном участке оказываются близки и соответствуют энергиям активации $-0,113 \div -0,184$ эВ. На конце высокотемпературного участка сопротивления всех образцов мало различаются и их значения равны десяткам Ом.

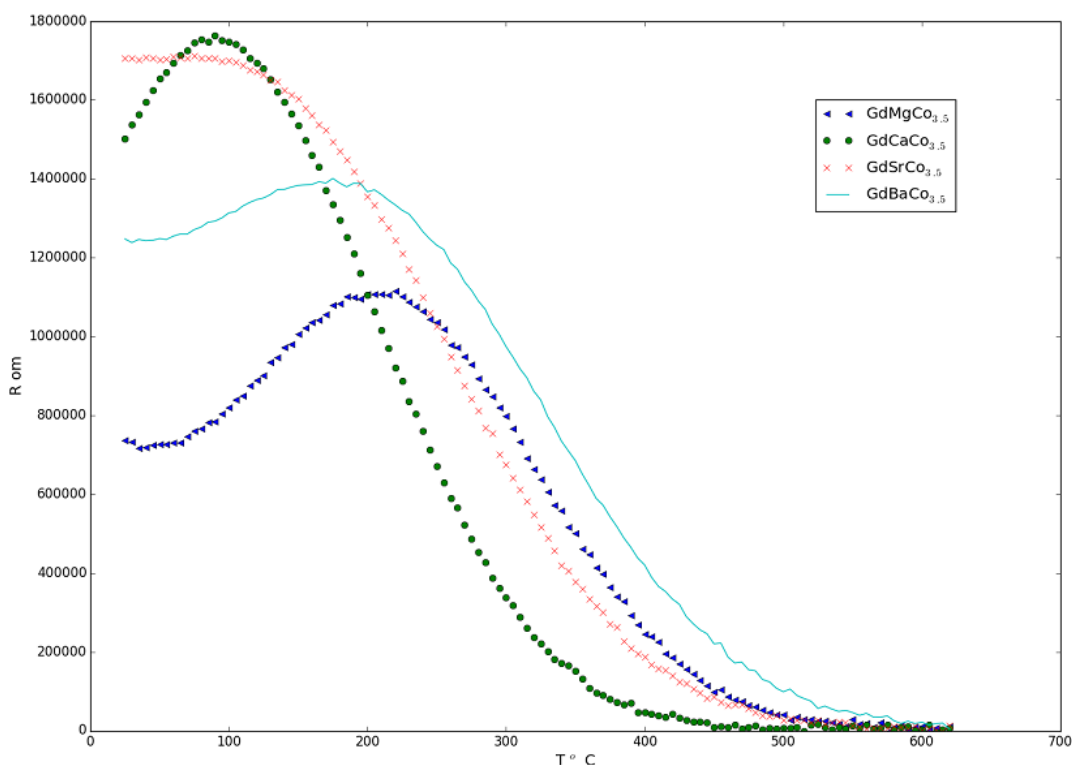


Рисунок 44 – Зависимость электрического сопротивления образцов $GdM^{II}CoO_{3.5}$, где M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba от температуры

На рисунке 44 можно заметить в ряду Mg–Ca–Sr–Ba нарушается закономерность, которая наблюдалась у кобальтитов лантана. Наклоны зависимостей проводимости от температуры на высокотемпературном участке соответствуют энергиям активации $-0,113 \div -0,184$ эВ.

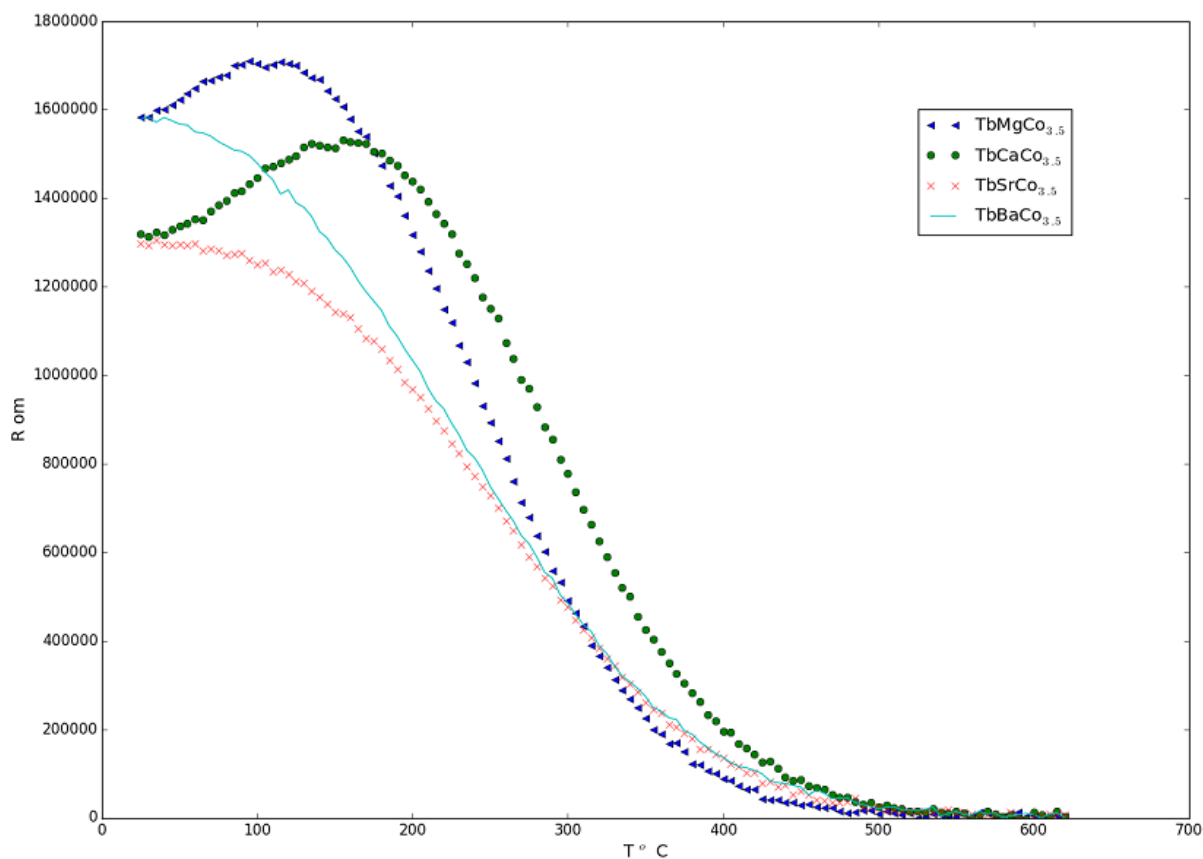


Рисунок 45 – Зависимость электрического сопротивления образцов $TbM^{II}CoO_{3.5}$, где M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba) от температуры

Из графиков на рисунке 45 можно определить, что образцы $TbM^{II}CoO_{3.5}$, где M^{II} - Mg, Ca, Ba имеют большое сопротивление и высокий температурный коэффициент электрического сопротивления на низкотемпературном участке графика. На этом участке предполагаем рост сопротивления образцов из за взаимодействия носителей заряда с колебаниями кристаллической решетки. Изменение характера зависимости электропроводности при дальнейшем повышении температуры предполагает увеличение концентрации носителей заряда и их подвижности за счет других процессов, которые сильнее зависят от температуры. Например, за счет термической активации переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости. Энергии термической активации электропроводности для соединений на графиках лежат в интервале $-0,165$ эВ ($TbMgCoO_{3.5}$) ÷ $-0,231$ эВ ($TbSrCoO_{3.5}$).

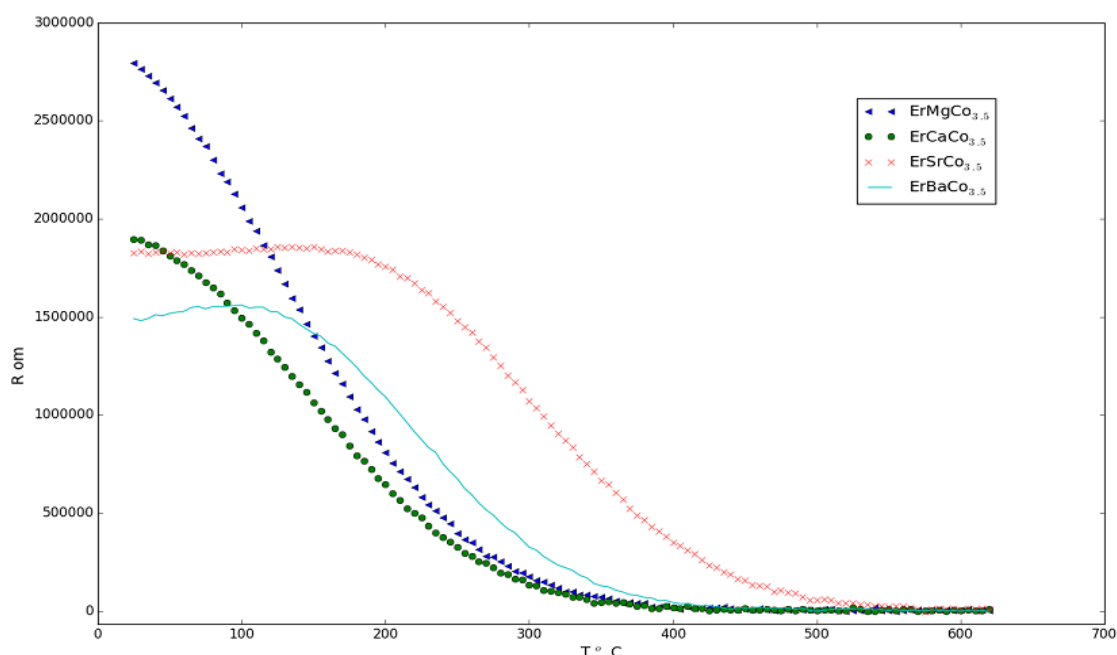


Рисунок 46 – Зависимость электрического сопротивления образцов $\text{ErM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$, где M^{II} -Mg, Ca, Sr, Ba) от температуры

Из графика рисунок 46, можно отметить для $\text{ErM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$, где M^{II} -Mg, Ca) большое сопротивление при комнатной температуре 2-3 МОм и резкое уменьшение сопротивление в интервале 50°C - 400°C. Энергии термической активации электропроводности для соединений на графиках лежат в интервале -0,128 эВ ($\text{ErMgCoO}_{3,5}$)÷ -0,198 эВ ($\text{ErBaCoO}_{3,5}$).

Используя приведенные на графиках зависимости сопротивления от температуры, определены энергии активации проводимости для новых соединений, значения которых приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Энергия активации высокотемпературной ионной электрической проводимости новых кобальтитов

Соединение	Энергия активации проводимости	Соединение	Энергия активации проводимости
1	2	3	4
$\text{LaMgCoO}_{3,5}$	-0,113 эВ	$\text{TbSrCoO}_{3,5}$	-0,231 эВ
$\text{LaCaCoO}_{3,5}$	-0,147 эВ	$\text{TbBaCoO}_{3,5}$	-0,192 эВ
$\text{LaSrCoO}_{3,5}$	-0,169 эВ	$\text{ErMgCoO}_{3,5}$	-0,128 эВ
$\text{LaBaCoO}_{3,5}$	-0,184 эВ	$\text{ErCaCoO}_{3,5}$	-0,163 эВ
$\text{GdMgCoO}_{3,5}$	-0,129 эВ	$\text{ErSrCoO}_{3,5}$	-0,175 эВ
$\text{GdCaCoO}_{3,5}$	-0,134 эВ	$\text{ErBaCoO}_{3,5}$	-0,198 эВ
$\text{GdSrCoO}_{3,5}$	-0,186 эВ	$\text{YbMgCoO}_{3,5}$	-0,142 эВ

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4
GdBaCoO _{3.5}	-0,166 эВ	YbCaCoO _{3.5}	-0,192 эВ
TbMgCoO _{3.5}	-0,165 эВ	YbSrCoO _{3.5}	-0,242 эВ
TbCaCoO _{3.5}	-0,173 эВ	YbBaCoO _{3.5}	-0,141 эВ

Таблица 22 – Энергия активации высокотемпературной электропроводимости новых ферритов

Соединение	Энергия активации проводимости	Температурный интервал
La ₂ Li ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,143 эВ	255,9 < T < 600 °C
La ₂ Na ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,107 эВ	217,9 < T < 600 °C
Gd ₂ Li ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,229 эВ	272,2 < T < 600 °C
Gd ₂ Na ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,134 эВ	235,3 < T < 600 °C
Gd ₂ K ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,166 эВ	280,0 < T < 600 °C
Tb ₂ Li ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,226 эВ	297,6 < T < 600 °C
Tb ₂ Na ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,145 эВ	265,6 < T < 600 °C
Tb ₂ K ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,173 эВ	313,5 < T < 600 °C
Er ₂ Li ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,232 эВ	257,8 < T < 600 °C
Er ₂ Na ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,142 эВ	234,5 < T < 600 °C
Er ₂ K ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,159 эВ	266,4 < T < 600 °C
Yb ₂ Na ₃ Fe ₅ O ₁₂	-0,142 эВ	256,4 < T < 600 °C

Исследования электропроводности новых соединений показали наличие смешанной электрической проводимости температуры. При комнатных температурах наблюдается малая электронная проводимость. В таблице 22 также указан температурный диапазон, в котором происходит рост проводимости.

3.4 Исследование электропроводности образцов методами электрохимического импеданса

При изучении электропроводности основное внимание уделяется явлениям, связанным с дефектной структурой кристаллической решетки. Вместе с тем в отличие от систем с жидкими электролитами, где переносом тока электронами в объеме раствора практически всегда можно полностью пренебречь, токи, формируемые электронными носителями в системах с СИП, несмотря на их малую величину, могут играть важную роль (здесь и далее под

электронными носителями подразумеваются как собственно электроны, так и положительно-заряженные электронные вакансии - "дырки").

Кроме того, существует целый ряд ионных проводников, в которых электронная составляющая проводимости сопоставима с ионной или даже превосходит ее. Такие материалы, называемые смешанными электронно-ионными проводниками. Следовательно, можно говорить, что ионная проводимость отражает электролитический аспект суперионных материалов, а электронная - их полупроводниковый характер [99-101].

При наложении электрического поля на ячейку, содержащую ионный проводник, через нее будет протекать ток, причем в зависимости от его свойств, материала электродов и условий эксперимента наблюдаемый ток в большей или меньшей степени будет связан с электронными носителями.

Рассмотрим стационарные электронно-дырочные токи. Если СИП является диэлектриком (т.е. находится в "обычном" состоянии, так что его ионная проводимость тоже мала), то зависимость электронного тока I_e от внешнего напряжения U определяется выражениями из теории токов, ограниченных объемным зарядом. Картина качественно меняется, если СИП находится в суперионном состоянии. В таких условиях большое число подвижных ионов экранирует внешнее поле, в глубине образца поле практически отсутствует (т.е. все падение напряжения происходит в области пространственного заряда, размер которой порядка характеристической длины дебаевского радиуса экранирования). На рисунках 47 - 48 приведены графики вольт-амперной характеристики таблетки состава $\text{LaCaCoO}_{3.5}$.

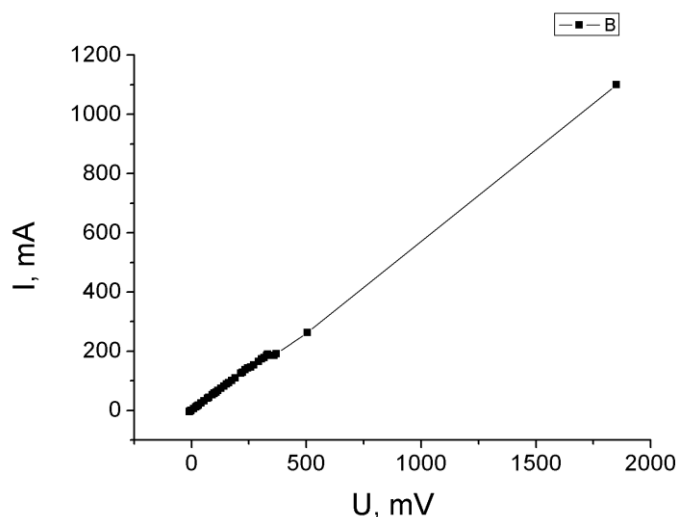


Рисунок 47 – Вольт-амперная характеристика $\text{LaCaCoO}_{3.5}$

Измерение проводилось несколько раз и показания снимали при достижении равновесного состояния. На графике видно нарушение линейной зависимости тока от напряжения при напряжениях выше 1,5 вольт. Это протекание тока сопровождается электрохимическими процессами, которые влияют на концентрацию носителей заряда.

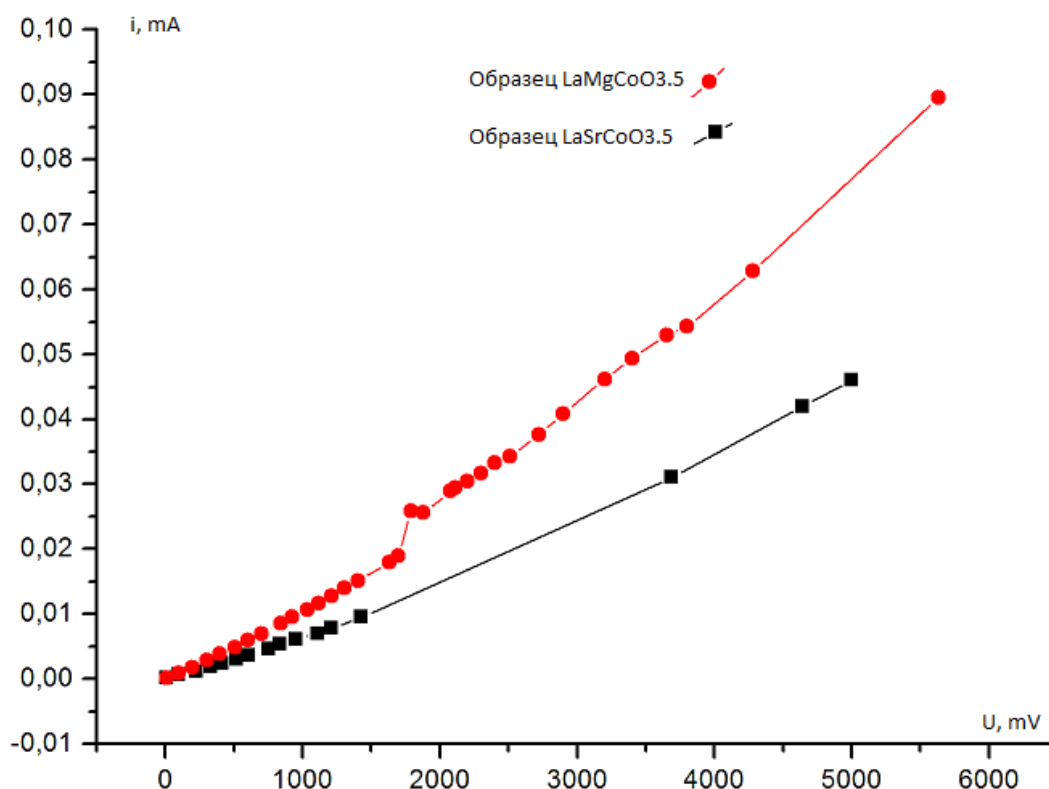


Рисунок 48 – Вольтамперные характеристики $\text{LaMgCoO}_{3.5}$, $\text{LaSrCoO}_{3.5}$

Измерения вольтамперной характеристики проводили в режиме постоянного тока при комнатной температуре. Если при измерении электропроводности с помощью переменного тока использовались слабые синусоидальные возмущающие сигналы, то измерении вольтамперной характеристики используется линейно возрастающее напряжение. Это позволяет обнаружить несвязанные или слабо связанные заряды. При возрастании напряжение линейно возрастает подвижность зарядов из за ускорения приобретаемого электрическим полем. Концентрация зарядов остается неизменным. Отклонение от линейности зависимости вольтамперной характеристики показывает рост концентрации носителей заряда, при отсутствии термического возбуждения. Из графика видно, что при значении 2 вольт наблюдается излом вольтамперной характеристики.

Графики зависимости электропроводности измеренные при помощи метода электрохимического импеданса в диапазоне частот 10 Гц – 1 МГц полностью совпадают с измерениями выполненными с помощью измерителя иммитанса на частоте 1 кГц. На рисунке 49-50 показаны годографы образца $\text{LaMgCoO}_{3.5}$ снятые при разных температурах. Если сравнить годографы на рисунках 49 и 50, то можно отметить, что при температурах выше 600°C значительно уменьшается объемное сопротивление и отсутствует зернограничное сопротивление.

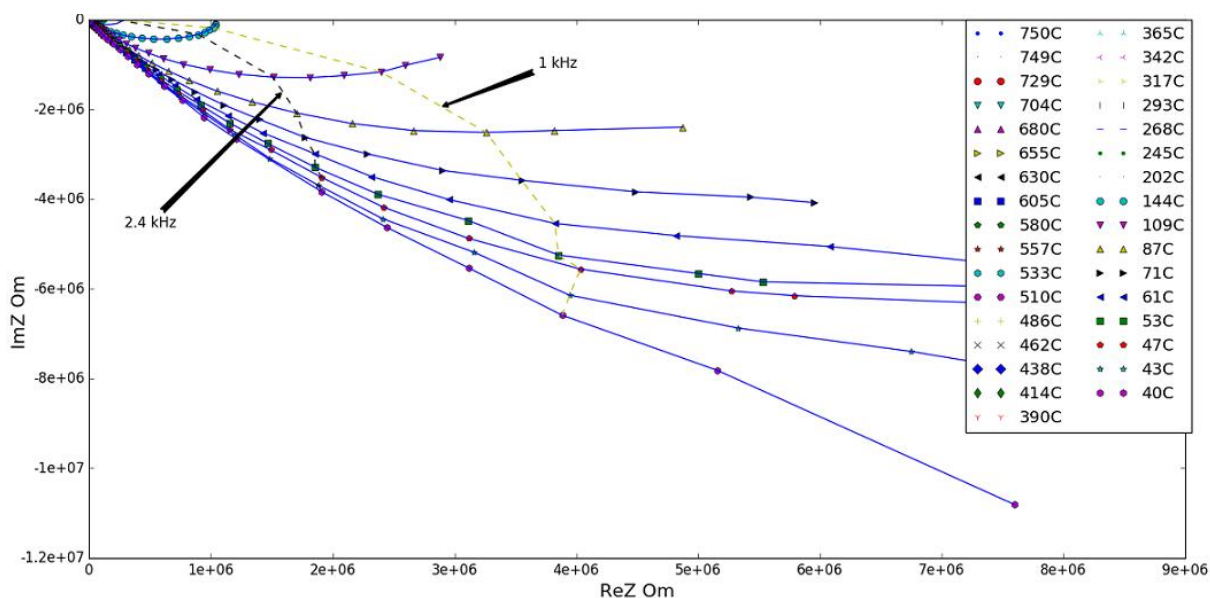


Рисунок 49 – Годографы образца $\text{LaMgCoO}_{3.5}$ полученные при разных температурах 40°C - 750°C

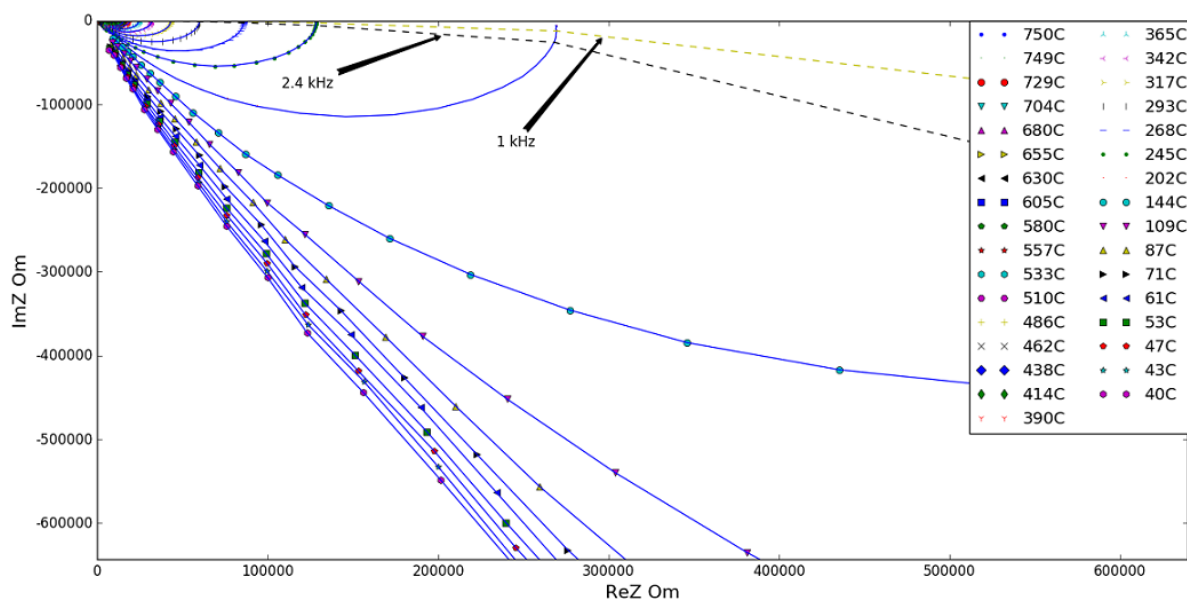


Рисунок 50 – Годографы образца $\text{LaMgCoO}_{3.5}$ полученные при разных температурах 40°C - 750°C в увеличенном масштабе

Измерение сопротивления методом импедансной спектроскопии на переменном токе в широкой частотной области позволяют определить вклад объема и границ зерен в общее сопротивление образцов. Полуокружности отсекают на оси $\text{Re}(Z)$ объемное сопротивление, зернограничное сопротивление намного меньше объемного сопротивления зерен. Общее сопротивление образца в приведенных примерах, можно считать равным объемному сопротивлению зерен. На рисунках 51-57 показаны диаграммы Боде при разных температурах, для $\text{YbMgCoO}_{3.5}$.

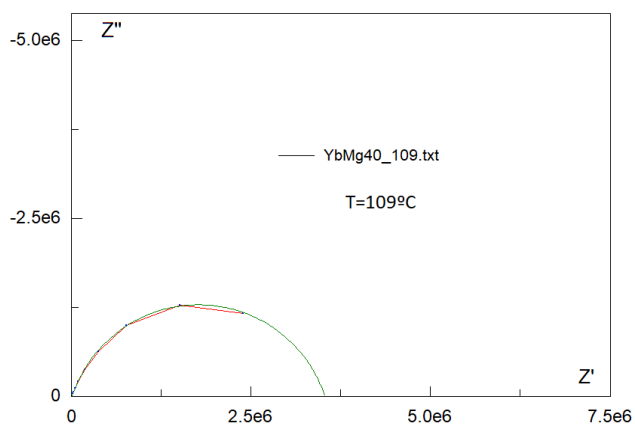


Рисунок 51 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 109°C ,
 $R=3,5179 \cdot 10^6 \text{ Ом}$, $C= 2,2547 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$

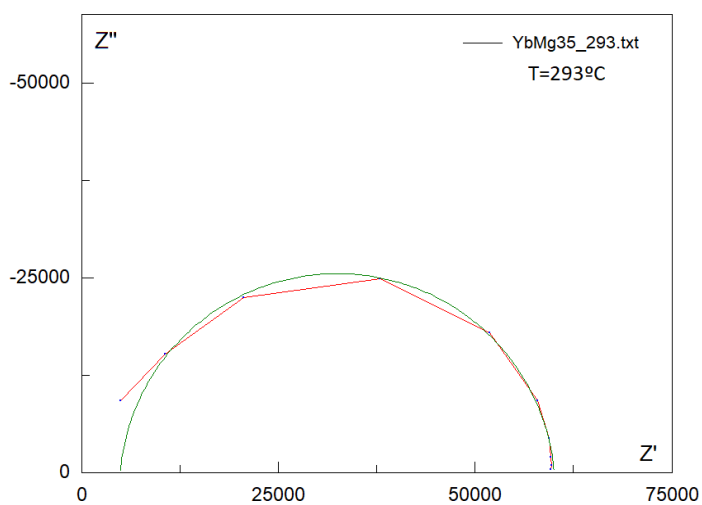


Рисунок 52 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 293°C ,
 $R= 55145 \text{ Ом}$, $C= 2,2532 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$

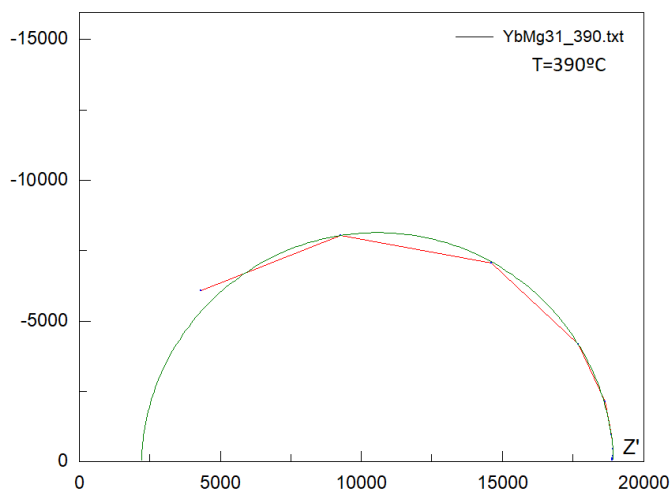


Рисунок 53 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 390°C ,
 $R=16738 \text{ Ом}$, $C= 2, 564 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$

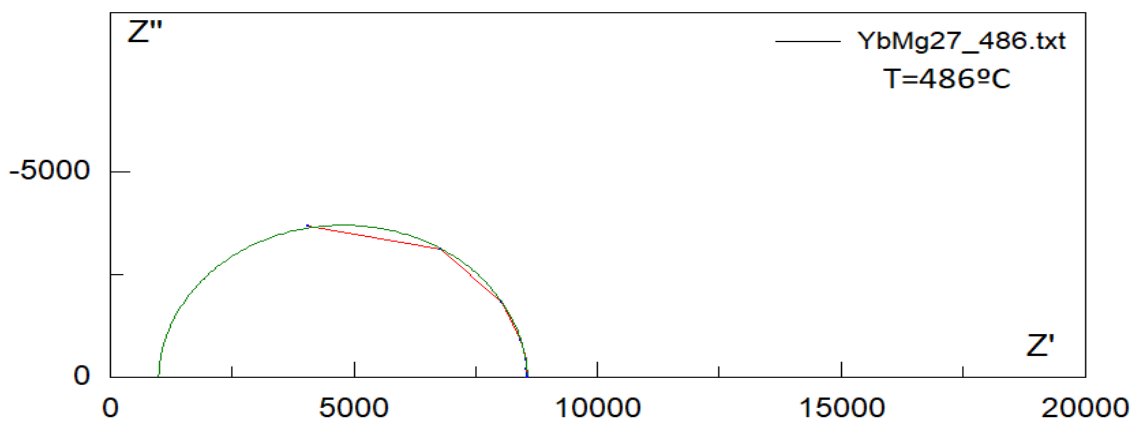


Рисунок 54 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 486°C ,
 $R=7568,5 \text{ Ом}$, $C= 1,4416 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$

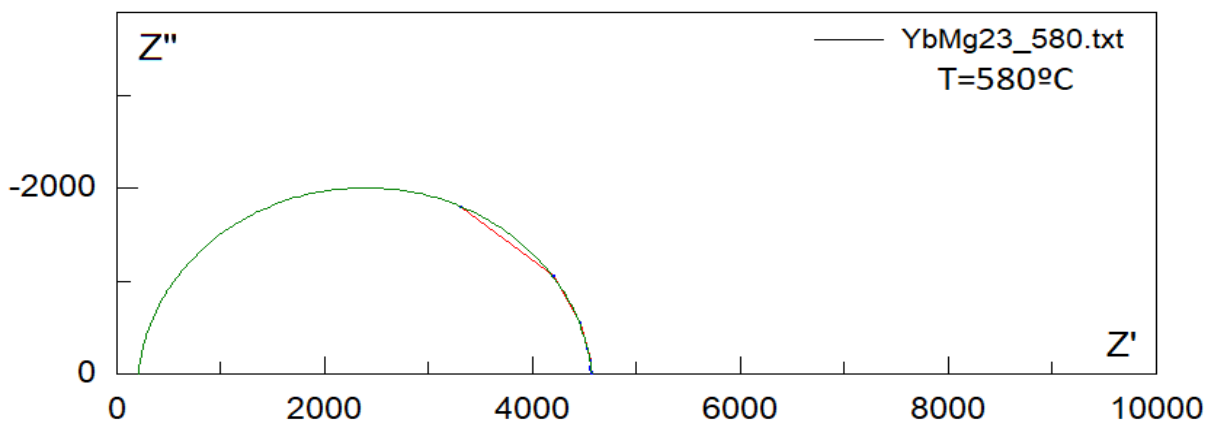


Рисунок 55 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 580°C ,
 $R=4361,4 \text{ Ом}$, $C= 1,5759 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$

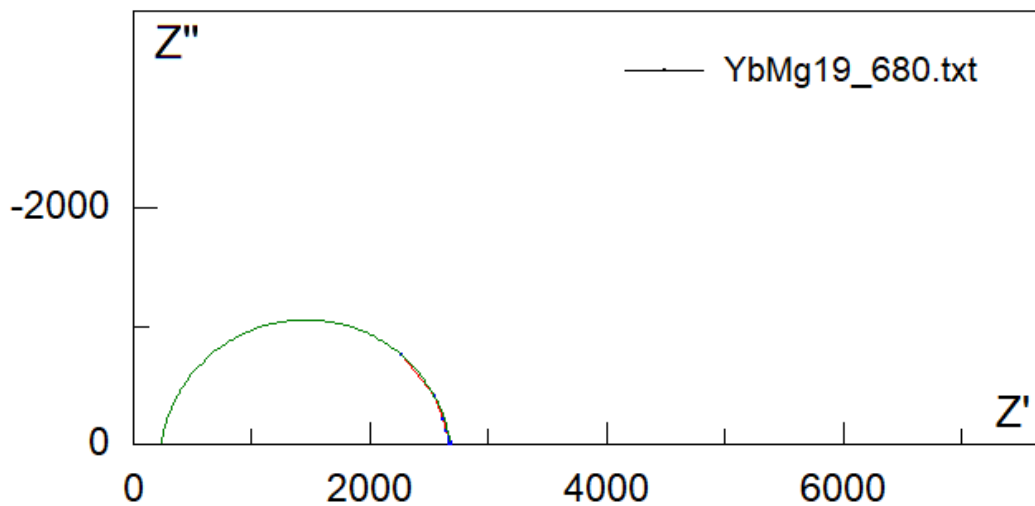


Рисунок 56 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 680°C ,
 $R=2448,4 \text{ Ом}$, $C= 1,6559 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}$

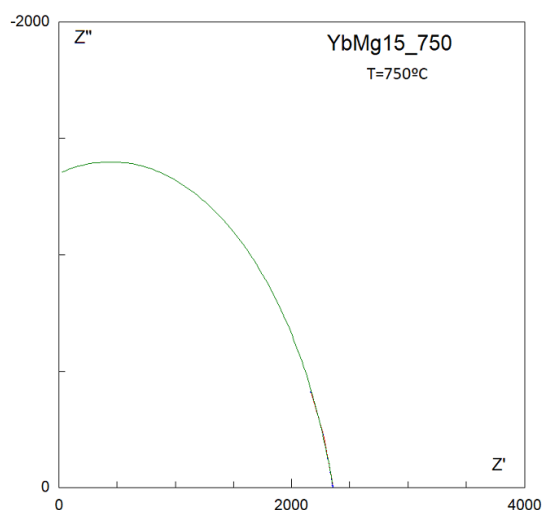


Рисунок 57 – Годограф образца $\text{YbMgCoO}_{3.5}$ полученный температуре 750°C , $R=3820,5$ Ом, $C= 1,6559 \cdot 10^{-11}$ Ф

При низких температурах наблюдается на высоких частотах отклонение диаграмм Бode от формы окружностей, что вызвано влиянием зернограничного сопротивления. С ростом температуры объемное и зернограничное сопротивление уменьшается.

Такие зависимости наблюдались у остальных образцов. Далее на рисунке 58 приведены годографы образца $\text{TbBaCoO}_{3.5}$ полученные при разных температурах 40°C - 750°C . В этих образцах также можно пренебречь сопротивлением границ.

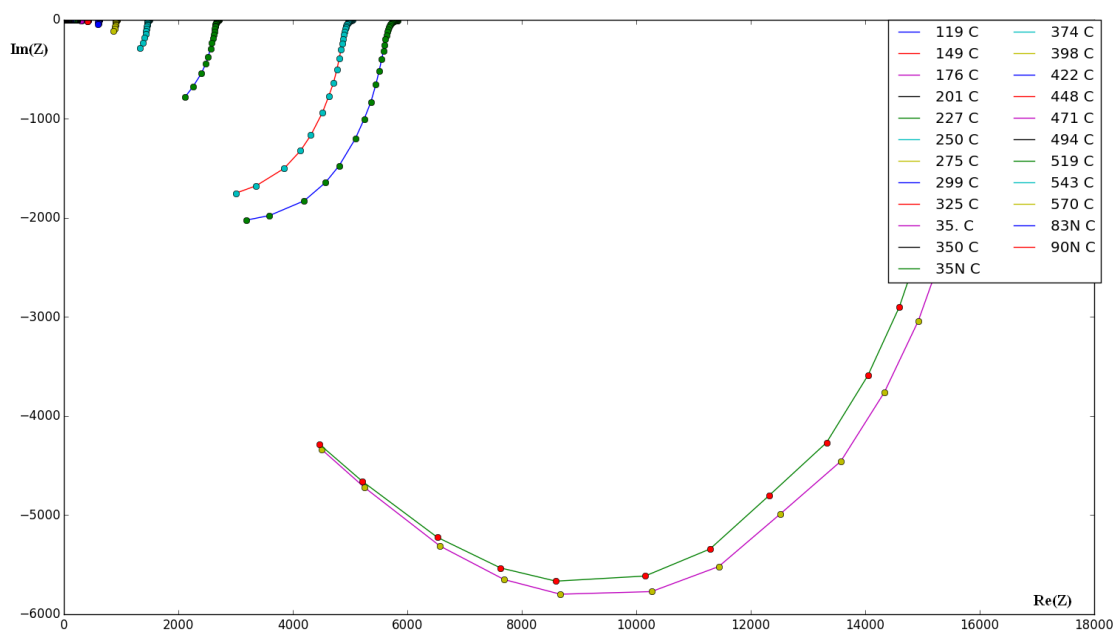


Рисунок 58 – Годографы образца $\text{TbBaCoO}_{3.5}$ полученные при разных температурах 40°C - 750°C

На этом графике показаны годографы образца $TbBaCoO_{3.5}$ полученных при повышении температуры от $40^{\circ}C$ до $750^{\circ}C$. Также как и в случае $YbMgCoO_{3.5}$ наблюдаем, что с повышением температуры объемное и зернограничное сопротивление уменьшается, и зернограничное сопротивление не проявляет себя на всем температурном диапазоне. Определение объемного сопротивления с помощью годографа также подтверждает температурные зависимости полученные путем измерения двухэлектродным методом. Межзеренная фаза и электрические свойства межзеренных границ сильно отличаются от электрических свойств объема зерна. Видно что основной интервал исследуемых частот представлен одной полуокружностью исходящей от начала координат, значение емкости определенное с помощью годографа характеризуется небольшими значениями –пикофарадами- сотнями пикофарад. Поэтому проводимость описываемая этой полуокружностью можно отнести к объемной. Все образцы демонстрируют одинаковое поведение, энергия активации проводимости составляет $0,1-0,4$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты научных исследований, проведенных в рамках данной работы, позволяют сделать следующие выводы:

1. Впервые твердофазным высокотемпературным отжигом по керамической технологии из оксидов La, Gd, Tb, Er, Yb и Co(II), карбонатов Mg, Ca, Sr, Ba соответственно, синтезировано 20 кобальтитов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).

Впервые определены типы сингонии и параметры элементарных ячеек всех синтезированных фаз: $\text{LaMgCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,77$, $c=16,25$, $V_{\text{я}}=1884,88$, $V_{\text{эл.яч}}=117,8$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=3,92$, $\rho_{\text{пикн}}=4,01$; $\text{LaCaCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,86$, $c=16,75$, $V_{\text{я}}=1975,49$, $V_{\text{эл.яч}}=123,47$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=3,96$, $\rho_{\text{пикн}}=4,02$; $\text{LaBaCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,89$, $c=17,10$, $V_{\text{я}}=2027,93$, $V_{\text{эл.яч}}=126,75$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=5,12$, $\rho_{\text{пикн}}=5,14$; $\text{LaSrCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,81$, $c=16,92$, $V_{\text{я}}=1977,21$, $V_{\text{эл.яч}}=123,58$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=4,59$, $\rho_{\text{пикн}}=5,62$; $\text{GdMgCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,54$, $c=16,25$, $V_{\text{я}}=1805,79$, $V_{\text{эл.яч}}=225,72$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=4,361$, $\rho_{\text{пикн}}=4,358$; $\text{GdCaCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,55$, $c=16,17$, $V_{\text{я}}=1798,96$, $V_{\text{эл.яч}}=224,87$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=4,610$, $\rho_{\text{пикн}}=4,595$; $\text{GdSrCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон, $a=10,56$, $c=16,20$, $V_{\text{я}}=1809,81$, $V_{\text{эл.яч}}=226,23$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=5,280$, $\rho_{\text{пикн}}=5,276$; $\text{GdBaCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон, $a=10,79$, $c=16,49$, $V_{\text{я}}=1919,45$, $V_{\text{эл.яч}}=239,93$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=5,667$, $\rho_{\text{пикн}}=5,660$; $\text{TbMgCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,89$, $c=16,97$, $V_{\text{я}}=2012,51$, $V_{\text{эл.яч}}=125,78$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=3,93$, $\rho_{\text{пикн}}=4,06$; $\text{TbCaCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон. $a=10,78$, $c=16,75$, $V_{\text{я}}=1946,49$, $V_{\text{эл.яч}}=121,66$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=4,28$, $\rho_{\text{пикн}}=4,31$; $\text{TbSrCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон, $a=10,75$, $c=16,57$, $V_{\text{я}}=1914,87$, $V_{\text{эл.яч}}=119,6$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=5,02$, $\rho_{\text{пикн}}=5,06$; $\text{TbBaCoO}_{3,5}$, тип сингонии тетрагон, $a=10,61$, $c=16,72$, $V_{\text{я}}=1882,21$, $V_{\text{эл.яч}}=117,63$, $Z=16$, $\rho_{\text{рен}}=5,80$, $\rho_{\text{пикн}}=5,82$; $\text{ErMgCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,536$, $V_{\text{я}}=1169,543$, $V_{\text{эл.яч}}=116,957$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=4,35$, $\rho_{\text{пикн}}=4,71$; $\text{ErCaCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,54$, $V_{\text{я}}=1172,573$, $V_{\text{эл.яч}}=117,257$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=4,56$, $\rho_{\text{пикн}}=4,63$; $\text{ErSrCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,536$, $V_{\text{я}}=1169,513$, $V_{\text{эл.яч}}=116,957$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=5,25$, $\rho_{\text{пикн}}=5,31$; $\text{ErBaCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,51$, $V_{\text{я}}=1160,936$, $V_{\text{эл.яч}}=116,093$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=5,99$, $\rho_{\text{пикн}}=6,02$; $\text{YbMgCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,416$, $V_{\text{я}}=1130,06$, $V_{\text{эл.яч}}=113,00$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=4,59$, $\rho_{\text{пикн}}=5,12$; $\text{YbCaCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,409$, $V_{\text{я}}=1127,77$, $V_{\text{эл.яч}}=112,77$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=4,88$, $\rho_{\text{пикн}}=5,01$; $\text{YbSrCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,421$, $V_{\text{я}}=1131,697$, $V_{\text{эл.яч}}=113,169$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=5,512$, $\rho_{\text{пикн}}=5,71$; $\text{YbBaCoO}_{3,5}$, тип сингонии кубич. $a=10,408$, $V_{\text{я}}=1127,462$, $V_{\text{эл.яч}}=112,746$, $Z=10$, $\rho_{\text{рен}}=6,26$, $\rho_{\text{пикн}}=6,34$;

2. Впервые твердофазным высокотемпературным отжигом по керамической технологии из оксидов La, Gd, Tb, Er, Yb и Fe(III), карбонатов Mg, Ca, Sr, Ba соответственно, синтезировано 15 ферритов состава $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и (Ln – La, Er, Gd, Yb, Tb, M^I – Li, Na, K).

Впервые определены типы сингонии и параметры элементарных ячеек всех синтезированных фаз: $\text{La}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=11,08$; $c=16,81$; $V^0=2064,06 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=258,01$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=4,95$; $\text{La}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=11,07$; $c=17,06$; $V^0=2091,94 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=261,49$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,19$; $\text{La}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=11,09$; $c=18,25$; $V^0=2245,91 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=280,74$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,12$; $\text{Gd}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=11,12$; $c=15,85$; $V^0=1958,19 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=244,77$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,47$; $\text{Gd}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=11,12$; $c=16,18$; $V^0=2000,6 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=250,08$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,67$; $\text{Gd}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,87$; $c=18,67$; $V^0=2204,42 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=275,55$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,44$; $\text{Tb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,81$; $c=16,79$; $V^0=1963,27 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=245,41$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,48$; $\text{Tb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=11,07$; $c=16,23$; $V^0=1989,94 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=248,74$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,73$; $\text{Tb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,82$; $c=18,74$; $V^0=2193,53 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=274,19$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,49$; $\text{Er}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,96$; $c=15,95$; $V^0=1916,76 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=239,60$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,73$; $\text{Er}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,99$; $c=16,18$; $V^0=1955,14 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=244,39$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,94$; $\text{Er}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,77$; $c=18,61$; $V^0=2158,67 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=269,83$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,68$; $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,89$; $c=16,00$; $V^0=1898,27 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=237,28$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,86$; $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,71$; $c=16,90$; $V^0=1936,71 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=242,09$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=6,08$; $\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $a=10,73$; $c=18,62$; $V^0=2142,08 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=2142,08$; $Z=8$ $\rho_{\text{рентг}}=5,79$;

3. Обнаружен термоактивационный характер температурных зависимостей проводимости новых соединений. Из полученных температурных зависимостей проводимостей определены энергии активации проводимости новых ферритов и кобальтитов. Энергии активации проводимости новых соединений кобальтитов лежат в интервале $E_a=0,113\dots 0,242$ эВ, ферритов в интервале $E_a=0,107\dots 0,232$ эВ.

4. Методом электрохимического импеданса и двухэлектродным методом определены удельные сопротивления образцов и зависимость их от температуры. Результаты полученные методом электрохимического импеданса показали малое активное и емкостное зернограничное сопротивление спеченных порошков новых соединений. Определены температурные зависимости активной и емкостной частей комплексного сопротивления, тангенсы угла диэлектрических потерь спеченных порошков новых соединений. Общее сопротивление фаз ферритов состава $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Ln} - \text{La}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Tb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K})$ уменьшается с увеличением температуры в интервале $20 \text{ }^\circ\text{C} < T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$ от 70 МОм до 1КОм, емкость образцов возрастает от 21 пФ до 9 нФ. Для кобальтитов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) сопротивление образцов при повышении температуры уменьшается от 2 МОм до 10 Ом.

Оценка полноты решения поставленных задач

Полнота решения поставленной цели и задач достигнута путем изучения основных структурных закономерностей новых соединений, температурной зависимости электропроводности сложных оксидов с использованием современных широко апробированных методов исследования рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Исследована электропроводность новых соединений. Поставленные задачи решены полностью.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов: Полученные новые сложные оксиды состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3.5}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где ($\text{Ln} - \text{La, Er, Gd, Yb, Tb}$, $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) могут быть использованы в качестве твердых электролитов или катодных материалов. На разработанный нами способ получения сложных перовскитоподобных оксидов было получено патент РК №32363 от 16 августа 2017 года, выданное МЮ РК (приложение А). Проведенные промышленные испытания на базе ООО «Уральская производственная компания» соединений состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3.5}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) показали их перспективность использования в качестве катодного материала в твердо-оксидных топливных элементах (приложение Б).

Технико-экономический уровень, в сравнении с лучшими достижениями в данной области, подтверждает высокую эффективность предложенных материалов на основе сложных оксидов РЗЭ, щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Проведенные исследования и промышленные испытания синтезированных соединений показали, что они обладают рядом интересных физических свойств, такие как высокие температуры плавления, термическая устойчивость, большая величина электропроводности в рабочем интервале температур, электронный характер проводимости. Новые соединения признаны перспективными в качестве мало поляризуемого электрода в твердооксидных топливных элементах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Prinz G.A. Spin-polarized transport // *Physics Today*. - 1995. - Vol. 48, № 4. - P. 353- 355.
- 2 Рязанов В.В. Джозефсоновский π -контакт сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник как элемент квантового бита // *Успехи физических наук*. - 1999. - Т.169, № 8. - С. 920- 922.
- 3 Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтроника и спинтронные материалы // *Известие АН. Серия химическая*. - 2004. - № 11. - С. 2255-2303.
- 4 Maekawa S. *Concepts in Spin Electronics*. – Oxford: Oxford University Press, 2006. - 416 p.
- 5 Воронов В.К., Подоплелов А.В. Физика на переломе тысячелетий: конденсированное состояние. - М.: ЛКИ, 2012. - 336 с.
- 6 Кропанев А.Ю., Петров А.Н., Рабинович А.Я. Твердофазный синтез кобальтитов Р.З.Э. состава $R\text{CoO}_3$ ($R - \text{Sm, Eu, Gd}$). // *Известие АН СССР. Неорганические материалы*. - 1984. - Т.20, №1. - С. 139-143.
- 7 Goodenough J.B. Complex vs band formation in perovskite oxides // *Journal of Applied Physics*. - 1965. - Vol. 36, №3. - P. 1031-1032.
- 8 Goodenough J.B. Covalence criterion for localized vs collective electrons in oxides with the perovskite structure // *Journal of Applied Physics*. - 1966. - Vol.37, №3. - P. 1415-1422.
- 9 Goodenough J.B. First-order localized-electron collective-electron transition in LaCoO_3 // *Physical Review*. - 1967. - Vol.164. - P. 785-790.
- 10 Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: введение в теорию. - Изд. 2-е, перер. - Ленинград: Химия, 1976. - 352 с.
- 11 Орге Л. Введение в химию переходных металлов. – М.: Мир, 1964. - 358 с.
- 12 Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М.: Атомиздат, 1972. - 248 с.
- 13 Александров К.С., Безносиков Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов // *Физика твердого тела*. - 1997. - Т.39, №5. - С. 785-808.
- 14 Borowski M. *Perovskites Structure, Properties and Uses* // Nova Science Publishers, New York. - 2010. - 586 p.
- 15 Ishihara T. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. - London: Springer Science Business Media, 2009. - 310 p.
- 16 Бокий Г.Б. Кристаллохимия. - М.: Наука, 1971. - 400 с.
- 17 Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия (краткий курс). - М.: Изд-во Московского университета, 2004. – Ч.1. – 335 с.
- 18 Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. - М., 1947. - 235 с.
- 19 Mitchell R.H. *Perovskites: Modern and Ancient*. - Thunder Bay: Almaz Press Inc, 2002. - 249 p.

- 20 Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R., Woodward P.M. Crystal chemistry of perovskite-type compounds in the tausonite-loparite series, $(\text{Sr}_{1-2x}\text{Na}_x\text{La}_x)\text{TiO}_3$ // *Physics and Chemistry of Minerals*. - 2000. - Vol.27. - P. 583-589.
- 21 Woodward P.M. Octahedral tilting in perovskites II. Structure stabilizing forces // *Acta Cryst. B*. - 1997. - Vol.53. - P. 44-66.
- 22 Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. - Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997. - 216 с.
- 23 Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М.: Мир, 1981. - 736 с.
- 24 Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. - М.: Наука, 1995. - 292 с.
- 25 Goldschmidt V.M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Naturwissenschaften*. - 1926. - №14. - P. 477-485.
- 26 Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Crystallographica. A*. - 1972. - Vol.31. - P. 756-762.
- 27 Александров К.С. Последовательные структурные фазовые переходы в перовскитах // *Кристаллография*. - 1976. - Т.21. - С. 249-255.
- 28 Howard C. J., Stokes H.T. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites // *Acta Crystallographica*. - 1998. - Vol.54. - P. 782-789.
- 29 Yashima M., Ali R. Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Titanate Perovskite CaTiO_3 // *Sol. St. Ionics*. - 2009. - Vol. 180. - P. 120-126.
- 30 Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition // *Mineralogical Magazine*. - 2017. - Vol.81(3). - P. 411-461.
- 31 Glazer A.M., Mabud S.A. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. II. Pure PbTiO_3 // *Acta Crystallographica*. - 1978. - Vol.34. - P. 1065-1070.
- 32 Abbes L., Noura H. Perovskite oxides MRuO_3 (M = Sr, Ca and Ba): Structural distortion, electronic and magnetic properties with GGA and GGA-modified Becke–Johnson approaches // *Results in Physics*. - 2015. - Vol.5. - P. 38-52.
- 33 Koopmans H.J.A., van de Velde G.M.H., Gellings P.J. Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO_3 and CaZrO_3 // *Acta Crystallographica*. - 1983. - Vol.39, № 10. - P. 1323-1325.
- 34 Lufazo M.W., Woodward P.M. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites // *Acta Crystallographica*. - 2001. - Vol. 57. - P. 725-726.
- 35 Buttner R.H., Maslen E.N. Electron difference density and structural parameters in CaTiO_3 // *Acta Crystallographica*. - 1992. - Vol. 48. - P. 644- 645.
- 36 Anderson M.T., Vaughey J.T., Poeppelmeier K.R. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites // *Chem. Mater*. - 1993. - № 5. - P. 151-165.
- 37 Davies A.H., Tilley J.D. New layer structures in the La–Cu–O system // *Nature*. - 1987. - Vol. 326, Issue 4. - P. 859-861.

- 38 Sreedharan O.M., Mallika C., Swaminathan K.J. Estimation of oxygen pressures for the formation of superconducting phases based on La-Cu-O and Y-Cu-O systems // Journal of Materials Science. - 1988. - Vol. 23. - P. 2735-2742.
- 39 Cava R.J., Siegrist T., Hsien B., Krajewski J.J. et al. A new type of homologous series in the La-Cu-O system // Physica C: Superconductivity. - 1991. - Vol. 177, Issue 1-3. - P. 115 - 121.
- 40 Bazhenov A.V., Gorbunov A.V., Timofeev V.B. Photoinduced reflection spectra of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ single crystals // Journal of Experimental and Theoretical Physics. - 1993. - Vol. 77, Issue 3 - P. 500-508.
- 41 Шамсутдинов М.А., Назаров В.Н. Стеночный механизм зародышеобразования при магнитно-структурном фазовом переходе в La_2CuO_4 // Физика твердого тела. - 2002. - Т.44, №2, - С. 325 - 331.
- 42 Киотько А.В., Пресняков Е.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. - М.: Издательский центр «Академия», 2006. - 301 с.
- 43 Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. - М.: Высшая школа, 1993. - 352 с.
- 44 Гавричков В.А., Овчинников С.Г. Влияние возбужденных двухчастичных состояний на межатомное обменное взаимодействие в La_2CuO_4 // Физика твердого тела. - 2008. - Т.50, №6. - С. 1037 - 1042
- 45 Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // Chem. Rev. - 2001. - Vol.101. - P. 1981-2018.
- 46 Tsipis E. V., Kharton V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects // J. Solid State Electrochem. - 2008. - Vol. 12. - P. 1367-1391.
- 47 Siebert E., Hammouche A., Kleitz M. Impedance spectroscopy analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics // Electrochim. Acta. - 1995. - Vol. 40. - P. 1741-1753.
- 48 Ralph J. M., Schoeler A. C., Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. - 2001. - Vol. 36. - P. 1161-1172.
- 49 Manthiram A., Kim J.-H., Nam Kim Y., Lee K.T. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors// J. Electroceram. - 2011. - Vol. 27. - P. 93-107.
- 50 Жуковский В.М., Петров А.Н., Нейман А.Я. Вводный курс в электрохимию дефектных кристаллов: учебное пособие. - Свердловск: Изд-во УрГУ, 1979. - 104 с.
- 51 Крегер Ф. Химия несовершенных ионных кристаллов / пер с англ. - М.,1969. - 656 с.
- 52 Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. - М., 1978. - 313 с.
- 53 Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 т. / пер с англ. - М.,1962. - 276 с.
- 54 Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. - М.: Химия, 1982. - 320 с.
- 55 Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. - М.: Изд-во иностр.

лит., 1962. - 222 с.

56 Islam M.S. Ionic transport in ABO_3 perovskite oxides: a computer modelling tour // Journal of Materials Chemistry. - 2000. - Vol.10. - P. 1027-1038.

57 Islam M.S., Davies R.A. Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite // Journal of Materials Chemistry. - 2004. - Vol.14. - P. 86-93.

58 Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. - М.: Мир, 1971. - 278 с.

59 Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твёрдом теле. - М.: Наука, 1989. - 208 с.

60 Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. - М.: Металлургия, 1974. - 280 с.

61 Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. - М.: Химия, 1978. - 360 с.

62 Wagner C., Schottky W. Theory of arranged mixed phases // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - 1930. - Vol.11. - P. 163-210.

63 Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - 1933. - Vol.21. - P. 25-41.

64 Wagner C. Theorie der geordneten Mischphasen. III Fehlordnungerscheinungen in polaren Verbindungen als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitung // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - 1936. - Vol. 25. - P. 42-47.

65 Huttig G. Über den Verlauf von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen // Angewandte Chemie. - 1936. - Vol. 49. - P. 882 -892.

66 Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. - М.: Химия, 1974. - 220 с.

67 Гегузин Я.Е. Физика спекания. - М.: Наука, 1967. - 360 с.

68 Костин Э., Ристич М.М. Теория и технология спекания / под ред. Г.В. Самсонова. - Киев: Изд-во «Наукова думка», 1974. - С. 234-241.

69 Galasso F. Structure, properties and preparation of perovskite-type oxides // Pergamon Press. - 1968. - 220 p.

70 Третьяков Ю.Д., Олейников Н.И., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. - М.: Изд-во МГУ, 1973. - 201 с.

71 Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. - М.: Мир, 1975. - 400 с.

72 Аппель Дж., Фирсов Ю.А. Поляроны. - М., 1975. - 421с.

73 Архаров В.И. и др. Физическая химия окислов / под ред. А.Н. Меня. - М.: Наука, 1972. - С. 19-26.

74 Mustafin E.S., Kasenov R.Z., Pudov A.M., Blyalev S.A., Kaikenov D.A., Muratbekova A.A. Thermodynamic study of ferrites $LaM_{II}^{II}_3Fe_5O_{12}$ (M_{II} – Mg, Ca, Sr) // Вестник Карагандинского Университета. Серия Химия. - 2014. - № 3. – С. 21-26.

75 Mustafin Ye.S., Omarov Kh.B., Havliček D., Kasenov R.Z., Kaykenov D.A., Muratbekova A.A., Tuletaev D.K., Kancher I.A. Synthesis, X-ray and

thermodynamic studies of compounds $\text{Yb}_2\text{M}^1_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^1 - Li, Na, K) // Вестник Карагандинского Университета. Серия Химия. - 2015. - №2(78). – С. 35-40

76 Rustembekov K.T., Lasareva Ye.S., Stoev M., Fomin V.N., Kaykenov D.A. Thermochemistry of new holmium-calcium tellurite // Вестник Карагандинского Университета. Серия Химия. - 2017. - № 3. – С. 108-112.

77 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - Изд. 2-е. - М.: Изд-во МГУ, 1976. - 256 с.

78 Кивилис С.С. Техника изучений плотности жидких и твердых тел. - М.: Стандартгиз, 1959. - 191 с.

79 Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. - М.: Изд-во МГУ, 1964. - Т.1. - 489 с.

80 Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. - 296 с.

81 Will G., Diffraction P. The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. - Berlin: Springer-Verlag, 2006. - 232 p.

82 Клопотов А.А., Абзаев Ю. А., Потекаев А. И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учебное пособие. - Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2012. - 276 с.

83 Rietveld H. M. The Rietveld Method: A Retrospection // Z. Kristallogr. - 2010. - № 225. - P. 545-547.

84 Young R.A. The Rietveld Method. – Oxford: Oxford University Press, 2002. - 309 p.

85 Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. - М.: Мир, 1988. - Т.2. - 335 с.

86 Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. - М.: Наука, 1991. - 170 с.

87 Укше Е.А. Синтез электрохимических цепей переменного тока. - М.: ВИНТИ, 1974. - 128 с.

88 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. - М.: Наука, 1977. - 176 с.

89 Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. - СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. - Т.1. - 617 с.

90 Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учебное пособие. - Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2008. - 70 с.

91 Barsoukov J. Ross Macdonald Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. Ed. E. - N.Y.: Wiley, 2005. - 606 p.

92 Horwood E. Instrumental Methods in Electrochemistry. - Chichester: Limited Publishers, 1985. - 443 p.

93 Gabrielli C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. - Farnborough, 1980. - 130 p.

94 Gabrielli C. Use and application of electrochemical impedance techniques. – Farnborough, 1990. - 102 p.

95 Andrzej Lasia. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its

Applications. - N.Y., 2014. - 369 p.

96 Orazem E.M. Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. - Hoboken: Published by John Wiley & Sons, Inc. 2008. - 533 p.

97 Mustafin E.C., Omarov Kh.B., Kaikenov D.A., et al. X-ray diffraction study of $GdM^{II}CoO_{3.5}$ ($M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$) cobaltites// Inorganic materials. 2016.- Vol.52,Iss.1.-P48-52.

98 Mustafin E.C., Mataev M.M., Kasenov R.Z., Kaikenov D.A. et al. X-ray diffraction study of the $YbM_3^{II}Fe_5O_{12}$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr$) ferrites// Inorganic materials, -2014. -Vol. 50, Iss. 6. -P. 662-624.

99 Мустафин Е.С., Кайкенов Д.А., Касенов Р.З., и др. Синтез новых твердо-топливных оксидов общей формулы $LnM_1^{II}CoO_{3.5}$ ($Ln-La, Gd, Tb, Er, Yb$), ($M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$), перспективных в водородной энергетике //Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации. Труды Международной научной конференции (Сагиновские чтения №7), посвященной 100-летию со дня рождения академика А.С. Сагинова (10-11 декабря 2015 г.) Караганда: Изд-во КарГТУ, - С.349-351

100 Мустафин Е.С., Кайкенов Д.А., и др. Физико-химические свойства ферритов состава $Ln_2M_3^{II}Fe_5O_{12}$ ($Ln - La, Gd, Tb, Tm, Er, Yb$; $M_3^{II} - Li, Na, K$)//Материалы Международной научной конференции, посвященной 90-летию академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Е.А. Букетова Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. Караганда, 2015.- С.482-485

101 Amin R., Karan K. Characterization of $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ as a SOFC Cathode Material // J. Electrochem. Soc. - 2010. - Vol. 157. - P. B285-B291.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Инновационные патент





(19) ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ

ӨНЕРТАБЫСҚА

(11) № 32363

(12) ПАТЕНТ

(54) **АТАУЫ:** Сирекжерлік, сілтілік жер және ауыспалы металдардың жалпы формуласы $LnMeCoO_{3,5}$ перовскит тәріздес оксидтерін алу тәсілі, мұнда Ln - сирекжерлік металл, Me - сілтілік жер металл

(73) **ПАТЕНТ ИЕЛЕНУШІСІ:** Мустафин Едиге Суиндиқович (KZ); Касенов Рымхан Зейноллаевич (KZ); Қайкенов Даулетхан Асанович (KZ); Мустафин Турлан Едигеевич (KZ); Ташмағамбетов Чингиз Қайратович (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЛАР):** Мустафин Едиге Суиндиқович (KZ); Касенов Рымхан Зейноллаевич (KZ); Қайкенов Даулетхан Асанович (KZ); Мустафин Турлан Едигеевич (KZ); Ташмағамбетов Чингиз Қайратович (KZ)

(21) **Өтінім №** 2015/1262.1

(22) **Өтінім берілген күн:** 30.10.2015

16.08.2017 Қазақстан Республикасы Өнертабыстардың мемлекеттік тізілімінде тіркелді.

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда, патенттің күші Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Қазақстан Республикасы
Әділет министрінің орынбасары

Э. Әзімова

Өзгерістер енгізу туралы мәліметтер осы патентке қосымша түрінде жеке парақта келтіріледі

003106



(19) МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

(12) **ПАТЕНТ**

(11) **№ 32363**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(54) **НАЗВАНИЕ:** Способ получения сложных перовскитоподобных оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов общей формулой $LnMeCoO_{3,5}$, где Ln - редкоземельный металл, Me - щелочноземельный металл

(73) **ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЬ:** Мустафин Едиге Суиндинович (KZ); Касенов Рымхан Зейноллаевич (KZ); Кайкенов Даулетхан Асанович (KZ); Мустафин Турлан Едигеевич (KZ); Ташмагамбетов Чингиз Кайратович (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЫ):** Мустафин Едиге Суиндинович (KZ); Касенов Рымхан Зейноллаевич (KZ); Кайкенов Даулетхан Асанович (KZ); Мустафин Турлан Едигеевич (KZ); Ташмагамбетов Чингиз Кайратович (KZ)

(21) Заявка № 2015/1262.1

(22) Дата подачи заявки: 30.10.2015

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан 16.08.2017.

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

Заместитель министра юстиции
Республики Казахстан

Э. Азимова

Сведения о внесении изменений приводятся на отдельном листе в виде приложения к настоящему патенту



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 32363
(51) C01F 5/00 (2006.01)
C01F 11/00 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2015/1262.1

(22) 30.10.2015

(45) 15.09.2017, бюл. №17

(76) Мустафин Едиге Суиндинович; Касенов Рымхан Зейноллаевич; Кайкенов Даулетхан Асанович; Мустафин Турлан Едигеевич; Ташмагамбетов Чингиз Кайратович

(56) Троянчук И.О. и др. Переход ферромагнетик - антиферромагнетик в системе кобальтитов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ // Вестник БГУ. Сер.1. 2012. №3. с.56-59

KZ 30231 A4, 17.08.2015

Троянчук И.О. и др. Колоссальный магниторезистивный эффект в кобальтитах со структурой перовскита// Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2015. Т.59, №4. с.52-56

BY 18048 C1, 28.02.2014

EP 0223083 A1, 27.05.1987

US 6770256 B1, 03.08.2004

RU 2026821 C1, 20.01.1995

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ,

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $\text{LnMeCoO}_{3,5}$, ГДЕ Ln - РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ, Me - ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ

(57) Способ получения сложных перовскитоподобных оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов общей формулой $\text{LnMeCoO}_{3,5}$ где Ln-редкоземельный металл, Me - щелочноземельный металл

Изобретение относится к области получения неорганических поликристаллических материалов обладающими комплексом уникальных свойств направленное на создание конденсаторных резисторных, сегнето-, пиро и пьезоэлектрических, а также высокотемпературных материалов, представляющих интерес для электронной и микроэлектронной промышленности.

Предлагаемое изобретение относится к области получения новых неорганических, керамических материалов с ценными электрофизическими свойствами для изготовления твердопливных электролитов применяемых в водородной энергетике, которые в настоящее время находят широкое применение в качестве материалов для высокотемпературных электродов, нагревательных элементов и являются одними из наиболее активных и термостабильных каталитических систем и их высокая устойчивость структуры в условиях реакционной среды позволяют использовать при высоких температурах.

В литературе известны способы получения перовскитов, который заключается в механическом смешении исходных солей-предшественников в стехиометрическом отношении и микроволновой обработке смеси исходных солей в СВЧ-ПЕЧИ с последующей термической обработкой при температуре 500-900°С в течении 1-5ч. В качестве исходных солей для синтеза используют кристаллогидраты нитратов редкоземельных, щелочно-земельных и переходных элементов, а также не гидратированных нитраты или карбонаты тех же предшественников. Микроволное излучение применяют при рабочей частоте 600-1000 Вт в течении 3-10 мин. (Способ получения перовскитов заявка 2009149781/05, 31.12.2009 МПК С01В 13/18(2006.01) Яковлева И.С. Исупова Л.А. RU 2440292 С2). Недостатком указанного способа синтеза перовскитоподобных кристаллических соединений является использование нитратов редкоземельных и щелочноземельных металлов, что снижает чистоту получаемого материала и выхода конечного продукта, а также использование дорогостоящей СВЧ - печи, которое требует определенных затрат.

Известен механохимический метод синтеза перовскитов, который заключается в предварительной механической обработке смесей кислородсодержащих соединений переходных и редкоземельных элементов перед стадией их термообработки [РФ2065325, В01J23/10, 20.08, 1996]. Увеличение дисперсности сырья приводит к уменьшению температуры синтеза и длительности термической обработки, т.е. снижению энергоемкости методики, в сравнении с традиционным керамическим синтезом. К недостаткам метода относится возможность загрязнения продукта синтеза абразивным материалом, что приводит образованию кристаллических дефектов и искажению их структуры.

Предлагаемый способ преследует цель значительно удешевить конечный продукт без снижения его ценных электрофизических и физико-химических свойств. Также становится возможным интенсификация процесса синтеза, сокращение затрат дорогого исходного сырья такого, как редкоземельные металлы, а также уменьшение затрат электрической энергии.

Для получения нового продукта смешиваются стехиометрические количества оксида кобальта CoO с

соответствующими трехвалентными оксидами р.з.э. и карбонатами щелочноземельного металла. В присутствии органического растворителя (четырёххлористый углерод, ацетон, этиловый спирт, бензол) смесь тщательно измельчают. Присутствие растворителя повышает степень дисперсности шихты (смеси), ускоряет процесс оптимального равновесного распределения исходных реагентов для проведения твердофазного взаимодействия, а также удается избежать налипания смеси на стенки мельницы. Затем подготовленный состав отжигают в течении 3 часов при 700-800°С на воздухе. Далее шихту охлаждают до комнатной температуры, в присутствии указанных органических растворителей перетирают и снова прокалывают 3 часа при 900-1000°С, затем охлаждают. Данная методика позволяет получить перовскитоподобные кобальтиты состава LnMeCoO_{3,5}. С целью определения равновесного состава фаз, параметров кристаллической ячейки и типа сингонии проведено рентгенографическое исследование синтезированных соединений. Выбор температурного режима отжига обусловлен тем, что при этом достигается максимальный выход целевого продукта.

Пример:

Смешать стехиометрические количества исходных компонентов - оксид лантана La₂O₃, оксид кобальта CoO, и карбоната магния MgCO₃. В присутствии, бензола в объеме достаточном для образования пастообразной массы, перетереть шихту. В течении 3 ч при 700°С прокалить на воздухе, охладить. Повторно измельчить с растворителем, прокалить 3 ч при 1000°С, охладить. Методом РФА доказана монофазность и определена кристаллические параметры материала. Итак получен целевой продукт - кобальтит лантана, и магния LaMgCoO_{3,5}. Выход продукта составил 98,75±0,35.

Основные преимущества предлагаемого способа:

- улучшение свойств конечного продукта
- понижение себестоимости конечного продукта.
- интенсифицируется процесс синтеза;
- экономия электроэнергии;

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения сложных перовскитоподобных оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов общей формулой LnMeCoO_{3,5}, где Ln-редкоземельный металл, Me-щелочноземельный металл, включающий смешивание в стехиометрическом соотношении оксида кобальта CoO с соответствующим оксидом редкоземельного и карбонатами щелочноземельного металла, измельчение в присутствии растворителя с последующим отжигом в две стадии и охлаждением образцов, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют четыреххлористый углерод, ацетон, бензол, первую стадию отжига на воздухе проводят в течении 3 часов при 700-800°С, вторую стадию отжига на воздухе проводят в течении 3 часов при 900-1000°С.

Верстка А. Сарсекева
Корректор Б. Омарова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт испытаний



Общество с ограниченной ответственностью
«Уральская производственная компания»
620028 Россия Свердловская область
г. Екатеринбург ул. Крауля 2 офис 125
ИНН 6658377173
Тел: +73432687484 Факс: +73432637618
e-mail: sofcrus@gmail.com

17.07.2017 _____ № 20
на № _____ от _____

АКТ промышленных испытаний

С 12 июля 2017 года по 17 июля 2017 года на базе ООО «Уральская производственная компания» были проведены промышленные испытания соединений формулы $LaMCoO_{3,5}$ (Ln редкоземельный металл, М – щелочноземельный металл (Mg, Ca, Sr, Ba)). Результаты, полученные в ходе работы, позволяют утверждать, что соединения формулы $LaMCoO_{3,5}$ являются перспективными для применения в качестве катодного материала для твердооксидных топливных элементов.

Генеральный директор


Н.С. Плотников

