

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Материаловедения и металлургических технологий»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____/Д.А. Винник/

« ____ » _____ 2020 г.

Синтез высокоэнтропийной керамики
(Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.03.01.2020.021 ПЗ ВКР

Руководитель работы, (доцент)

_____/Д.А. Винник/

« ____ » _____ 2020 г.

Автор работы

студент группы П-436

_____/С.В. Павлов/

« ____ » _____ 2020 г.

Нормоконтролер,

_____/ /

« ____ » _____ 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Павлов С.В. Синтез высоко-энтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита. Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 48 с., 24 ил., 9 табл., библиогр. список – 22 наим.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение структуры перовскитов, области их применения и проведение эксперимента по синтезу высокоэнтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита.

В ходе работы были поставлены следующие задачи:

- 1) изучить структуру перовскитов, их особенности;
- 2) провести анализ свойств перовскитов;
- 3) проанализировать свойства перовскитов;
- 4) провести эксперимент по синтезу высокоэнтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита.

| | | | | | | | | |
|------------------|-------------|-----------------|----------------|-------------|---|------------|-------------|---------------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021 ПЗ ВКР | | | |
| <i>Изм.</i> | <i>Лист</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Подпись</i> | <i>Дата</i> | | | | |
| <i>Разраб.</i> | | Павлов С.В. | | | Синтез высокоэнтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O _(3±δ) со структурой перовскита | <i>Лит</i> | <i>Лист</i> | <i>Листов</i> |
| <i>Пров.</i> | | Винник Д.А. | | | | 3 | 48 | |
| <i>Н. контр.</i> | | | | | ЮУрГУ | | | |
| <i>Утв.</i> | | Винник Д.А. | | | | | | |

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| 1 СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТА | 7 |
| 1.1. Неискаженная структура перовскита..... | 7 |
| 1.2. Искажения в структуре перовскита | 9 |
| 1.3. Способность перовскитов к замещению | 13 |
| 1.4. Стабилизация кубической фазы перовскита с помощью замещения атомов..... | 14 |
| 2 СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ..... | 16 |
| 2.1 Свойства кристаллов со структурой перовскита | 16 |
| 2.2. Изменение свойств перовскитов при замещении атомов | 18 |
| 3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА | 20 |
| 3.1 Общие сведения | 20 |
| 4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА..... | 24 |
| 4.1 Общие сведения | 24 |
| 4.2 Результаты и их обсуждение..... | 26 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 34 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 36 |

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 4 |

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря множеству исследований, проведенных с начала XXI века, человечество открыло для себя использование массы материалов, которые были открыты в прошлых столетиях. Одним из них являются перовскиты.

Помимо классического перовскита (CaTiO_3), перовскитами также называют и другие материалы, структура которых совпадает с классическим перовскитом.

Такие материалы очень распространены в природе, однако, находятся глубоко под землей. Наиболее массовое место нахождения – мантия Земли. К примеру, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, находится на глубине 2,9 тысячи километров под поверхностью Земли.

В настоящее время, проводится множество исследований, которые направлены на развитие перовскитов, как альтернативе в производстве солнечных элементов кремниевым элементам [1].

Также, благодаря исследованиям, проведенным в 2018 году Oxford Photovoltaics применили монокристаллический кремний в качестве основы для создания солнечной батареи, после чего покрыли его перовскитом. Так, вместо ожидаемого КПД монокристаллического кремниевого фотоэлемента 23-24% был получен рекордный результат – 28% [4].

Благодаря примечательным способностям перовскитов, например, к способности, фактически перемещать энергию внутри себя и испускать ее вновь, можно говорить о том, что перспективы использования перовскитов в различных отраслях науки и производства – колоссальны.

Стоит отметить, что в 2013 году издание «Science» включили перовскит в топ-10 прорывов года, рассказывая о возможностях его использования в области солнечной энергетики. И последние годы новостей из мира науки, касающегося развития перовскитов, становится всё больше.

Возможно, в случае успешных исследований и развития технологий, можно будет наблюдать, к примеру, наличие перовскитных батарей в каждом доме, в каждом автомобиле, что существенно повлияет на экологическую ситуацию в мире [3].

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 5 |

Актуальность ВКР «Синтез высокоэнтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита» определяется тем, что в настоящее время, проводится множество исследований, которые направлены на развитие перовскитов, как альтернативе в производстве солнечных элементов кремниевым элементам. Оксиды с перовскитной структурой обладают большим спектром свойств, которые изменяются при изменении стехиометрических коэффициентов состава и изменениях в структуре.

Цель ВКР: изучить структуру перовскитов, области их применения и провести эксперимент по синтезу высокоэнтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита.

Задачи:

- изучить структуру перовскитов, их особенности;
- проанализировать свойства перовскитов;
- рассмотреть области применения перовскитов;
- провести эксперимент по синтезу высокоэнтропийной керамики (Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K)(Ti/Zr/Hf/Sn/Mn)O_(3±δ) со структурой перовскита.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 6 |

1 СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТА

1.1. Неискаженная структура перовскита

Перовскитом называют любой материал, который имеет кристаллическую структуру титаната кальция (CaTiO_3). На рисунке 1.1 показан образец перовскита.

Этот минерал был обнаружен в Уральских горах в 1839 году Густавом Розе. Но получил свое название в честь графа Л.А. Перовского, который в то время увлекался коллекционером минералов.

Преимущественно, перовскит встречается в хлоритных и тальковых сланцах. Стоит отметить, что перовскит также был обнаружен в микроскопическом виде в мелилитовом базальте, базальтовой лаве, которые, в свою очередь, являются породами вулканического происхождения.

Перовскиты относятся к классу сложных оксидов, обладающие общей химической формулой ABX_3 .

Для идеальной и неискаженной структуры перовскита характерны такие размеры катионов: катионы типа А, в подавляющем большинстве случаев, больше, чем катионы типа В, и имеют такой же размер, как анионы Х [5].

На рисунке 1.2 наглядно показано, что в приведенной структуре катионы типа А окружают 12 анионов в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружают 6 анионов в октаэдрической координации. Анионы типа Х окружают 2 катиона В и 4 катиона типа А.

Из этого следует вывод: данная идеальная кристаллическая структура перовскита относится к пространственной группе $Pm-3m$ [1, 2].

В свою очередь, наиболее близким по своей структуре к данной модели является кубический перовскит SrTiO_3 .

При изображении структуры перовскита кубическую Р ячейку, как правило, выбирают по катионам типа В, в которой катионы типа А центрируют ее объем, а анионы располагаются в центре каждого ее ребра.

Наиболее удобный вариант изображения структуры перовскита – полиэдрический вид. В этом случае ВО6-октаэдры – структурные мотивы, которые по всем своим вершинам соединяются между собой. А

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 7 |

кубооктаэдрические пустоты между ними занимают катионы типа А, что можно увидеть на рисунке 1.3. [10]

Описанная структура характерна для очень большого класса соединений с формулой ABX_3 [5].

Она встречается в тех случаях, когда размеры катиона В позволяют ему разместиться в октаэдрах из анионов X, а большой катион А по своим размерам близок к ионам X. Когда анион X представлен кислородом, как в перовските, место катиона А могут занимать двухвалентные катионы:

- Кальций (Ca),
- Стронций (Sr),
- Барий (Ba),
- Кадмий (Cd),
- Свинец (Pb),

А место катиона В могут занимать четырехвалентные катионы:

- Титан (Ti),
- Торий (Th),
- Цирконий (Zr),
- Гафний (Hf),
- Олово (Sn),
- Германий (Ge).

Известны также структуры типа перовскита, где ионы А и В трех валентны [12].

Например $LaAlO_3$ и $La(Cr, Fe, Ga, Mn)O_3$, и прочие структуры, в структуре которых ион А одновалентный, а ион В пятивалентный [$NaCrO_3$, $NaWO_3$, $NaTaO_3$, $(Li, Na, K)NbO_3$]. Сумма валентностей А и В должна равняться шести в каждом случае [9].

В качестве анионов могут выступать также и гидроксил-ионы OH^- , в этом случае позиции типа А остаются пустыми, а позиции типа В заполняются в следующем соотношении: 50% двухвалентных и 50% тетравалентных катионов (например, шёнфлисит $MgSn(OH)_6$).

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | 8 |

Здесь нужно отметить, что идеальной структурой характеризуются лишь некоторые члены группы [16,20].

Например, SrTiO_3 . Структуры остальных только приближаются к ней. Также можно выбрать элементарную ячейку большего размера, содержащую несколько формульных единиц [11]. В такой структуре элементарная кубическая простая ячейка, в которой лишь одна формульная единица. И она искажается может искажаться до: ромбоэдрической, ромбической, тетрагональной [11].

С помощью анализа рентгенограммы, а именно дополнительных рефлексов, можно сделать вывод о том, что симметрия в данном случае только псевдокубическая.

Часто, кристаллы, которые и дают дополнительные рефлексы, представлены такими образцами, как двойники прорастания. Пример двойников прорастания представлен на рисунке 1.4.

В случае, если в структуре иона Li^+ и ионов редкоземельных элементов или европия Eu_2^+ ионы типа А и В меняются позициями, то в таком случае образуется так называемая структура обратного перовскита BAX_3 . Примером могут быть кристаллы SrLiF_3 или EuLiH_3 .

Также встречаются кристаллы, которые характеризуются антиперовскитовой структурой. В таком случае химическая формула записывается ХВА_3 . Например, описание структуры $12 \text{Na}_3\text{OCl}$: 12 ионов Na^+ окружают ион Cl , а ион O^{2-} находится в октаэдрической координации ионов Na^+ .

1.2. Искажения в структуре перовскита

В идеальной неискаженной структуре перовскита ABO_3 размер катионов типа А примерно равен размеру анионов кислорода, только в этом случае симметрия кристалла соответствует кубической пространственной группе Pm-3m .

Так как в элементарной ячейке кубического кристалла длина диагонали грани в $\sqrt{2}$ раз больше длины ребра ячейки.

Следовательно, верным является следующее соотношение (1):

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | 9 |

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

Как правило, в структуре перовскита катион типа А меньше, чем анион X, и радиус R_A не соответствует размерам кубооктаэдрического полиэдра. Как следствие, кристаллическая структура искажается. Данное несоответствие выражает фактор толерантности τ (2):

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

Для неискаженной структуры перовскита фактор толерантности $\tau = 1$, а для всех случаев искажений фактор толерантности 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.

Перовскиты, которые кристаллизуются в пространственной группе $Rm-3m$, можно также характеризовать фактором толерантности, который близок к единице, а именно: $0.9 \leq \tau \leq 1.05$. Но тем не менее, большая часть кристаллов со структурой перовскита кристаллизуются в более низкой симметрии. К примеру, у перовскита $CaTiO_3$, вследствие несоответствия иона Ca^{2+} размеру кубооктаэдрической полости, симметрия снижается до ромбической ($Rnma$). Координационное число Ca^{2+} в таком случае также снижается с 12 до 8.

При этом искажение структуры происходит только за счет вращения («качания») TiO_6 октаэдров относительно друг друга, а сами октаэдры чаще всего остаются неискаженными.

Принято считать, что такой тип искажения происходит в рамках того же структурного типа. Такие искаженные структуры удобно изображать в виде каркаса, у которого наблюдается связь по вершинам октаэдров, что и можно увидеть на рисунке 1.5.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 10 |

Стоит отметить, что данная группа искаженных перовскитов обладает уже более широким разбросом по фактору толерантности: $0.81 \leq \tau \leq 1.11$, и они могут перейти в кубическую фазу только при условии более высоких давлений [4].

Рисунок 1.5 – Качание октаэдров в структуре перовскита вдоль координатной оси z. (а) – октаэдры в разных слоях поворачиваются в фазе, (б) – в противофазе

Существует и другой тип искажений идеальной структуры перовскита, который называется стехиометрией структуры.

В случае недостатка А и В катионов, а также анионов кислорода, может сформироваться перовскит, у которого можно обнаружить дефекты кристаллической решетки. Дефекты кислородных вакансий показаны на рисунке 1.6. Справа показаны возможные искажения структуры перовскита: качание (вращения) октаэдров (сверху) и недостаток ионов кислорода (снизу). Длины всех связей В-О равны, а углы между связями В-О-В равны 180° .

Как правило, дефекты, которые возникли вследствие недостатка катионов, являются более частым явлением, чем дефекты кислородных вакансий. В случае наличия кислородных вакансий образуется соединение, химическая формула которого $ABO_{3-\delta}$ (часто используют запись $A_nB_nO_{3n-1}$), где величина δ , связанная с содержанием кислородных вакансий, является параметром для определения кислородной нестехиометрии соединения [6,11].

Для перовскитов, обладающих дефицитом кислорода, возможно образования явления упорядочения кислородных вакансий [7-9]. В таком случае кислородные вакансии должны располагаться в случайных позициях в кристаллической решетки, если значение параметра δ сравнительно небольшое. Однако, в случае возникновения роста параметра δ также возникает и взаимодействие между кислородными вакансиями. Тогда, можно говорить о том, что энергетически выгодным является именно упорядочение таких дефектов в кристаллической решетки, потому что это приводит к изменению симметрии всего изучаемого кристалла.

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | 11 |

При этом понижение валентности ионов переходных элементов обеспечивает электронейтральность такого дефектного оксида.

Структуры кубического перовскита и браунмиллерита являются двумя крайними случаями в линейке обедненных кислородом оксидов, которые обладают структурой перовскита ($A_nB_nO_{n-1}$, $n=\infty$ и $n=2$).

Структурный тип браунмиллерита $ABO_{2.5}$ – сверхструктура, обладающая максимальным отклонением от кислородной стехиометрии. Браунмиллерит можно описать с помощью кубической перовскитной решётки ABO_3 , в которой, следует отметить, отсутствует одна шестая атомов кислорода. В виде полиэдров структура браунмиллерита представляет собой слои октаэдров BO_6 и тетраэдров BO_4 , которые последовательно чередуются между собой [15].

В качестве примера на рисунке 1.7 приведены идеальная стехиометричная структура $SrCoO_3$ (слева) и структура браунмиллерита $SrCoO_{2.5}$ (справа), в которой за счет упорядочивания кислородных вакансий реализуются как октаэдрические так и тетраэдрические координации ионов Co [14].

Следует отметить, что перовскитоподобные структуры, которые обладают большим количеством неупорядоченных кислородных вакансий, демонстрируют высокие значения кислородно-ионной и электронной проводимости.

Таким образом, можно сделать вывод, что эти значения позволяют использовать их в качестве материалов для электродов твердотельных оксидных топливных элементов, кислородных мембран и других подобных изделий.

Нарушение структуры перовскита также может возникнуть в следствие искажения октаэдров (сжатием или растяжением), формирующих каркас ABO_3 , что показано на рисунке 1.8.

Появление таких нарушений в структуре перовскита часто связывают с наличием эффекта Яна-Теллера.

Теорема Яна – Теллера (ЯТ) подробно рассмотрена в химии комплексов: «Нелинейная молекула или молекулярный комплекс, имеющие вырождение

электронных уровней, будут спонтанно искажаться, стремясь снять это вырождение».

Данная теорема представляет собой важный механизм: возникновение спонтанного нарушения симметрии в молекулярных и твердотельных системах, которое имеет далеко идущие последствия в различных областях, и, что важно, отвечает за различные явления в спектроскопии, стереохимии, кристалл химии, молекулярной и физики твердого тела и материаловедения. Сам эффект назван в честь Германа Артура Яна и Эдварда Теллера, которые стали исследователями-первооткрывателями данного явления в 1937 году.

Именно этот эффект наблюдается в перовскитоподобных комплексах, в центре которых содержатся ионы переходных металлов, обладающие определенной степенью окисления.

Также стоит отметить, что наиболее сильный эффект теоремы Яна – Теллера проявляется в оксидах, которые содержат ионы переходных металлов, обладающих частично заполненной e_g -орбиталью [13, 14].

1.3. Способность перовскитов к замещению

Структура ABO_3 может быть улучшена и без нарушения кубической фазы с помощью частичного замещения катиона в состоянии В катионом В' (и/или замещения А катионом А'').

В этом случае, если основной и замещающий катионы имеют одинаковую степень окисления (валентность), то замещение называется гомовалентным (изовалентным). А если замещение происходит катионом, обладающим отличной от основного катиона степенью окисления, то такое замещение называется уже гетеровалентным.

Степени окисления замещающих катионов, которые вводятся в структуру, могут быть различны. Можно также и варьировать в достаточно широких пределах процентное содержание таких замещающих катионов.

В случае более простой форме замещения катионов в позициях В, когда гомовалентные атомы в состояниях В и В' присутствуют в одинаковом количестве, общая формула полученного соединения может быть записана как $AB_{0.5}V'_{0.5}O_3$. Кристаллическая структура $AB_{0.5}V'_{0.5}O_3$ может быть описана с помощью

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|----|
| | | | | | | | | | Лист | |
| | | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | | 13 |

чередующегося повторения элементарных ячеек ABO_3 и $AB'O_3$ вдоль трех пространственных осей.

В случае, если заряды катионов В и В' различны, то в упорядоченной структуре атомы кислорода сдвигаются в сторону более заряженного катиона, но немного.

Таким образом происходит искажение октаэдрических единиц, но при этом общее октаэдрическое окружение остается неизменным.

Замещения могут спровоцировать и изменение симметрии в элементарной ячейке перовскита. В условиях средних и комнатных температур замещение В катионов может привести к тому, что сформируется структура с ромбической, тетрагональной, триклинной и моноклинной типами симметрии.

Стоит отметить, что в условиях высоких температурах нарушенная кубическая структура вновь восстанавливается [2].

1.4. Стабилизация кубической фазы перовскита с помощью замещения атомов

Как было отмечено выше, существуют различные типы искажений перовскита. Если в структуре много искажений, то возможен переход от симметрии кубического типа к более низким типам симметрии. Если постараться компенсировать искажения структуры перовскита, то возможно стабилизировать кубическую фазу перовскита.

Искажения структуры перовскита, которые возникают вследствие качания (вращения) октаэдров, а также недостатком катионов или анионов, можно компенсировать, если частично заместить атомы, находящиеся в позициях А и В-катионов.

Выбор катионов А и В, осуществляемый в рамках реализации простой ионной модели, направлен на то, чтобы главными критериями отбора выступали степень окисления катионов и соответствующие ионные радиусы катионов [2].

В условиях средних температур перовскитоподобные оксиды $ABO_{3-\delta}$, которые обладают большим количеством неупорядоченных кислородных вакансий в кубической фазе, имеют тенденцию к образованию сверхструктур, в которых вакансии упорядочены [5].

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 14 |

Например, рассмотрим оксид $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. В условиях высоких температур он может сохранять кубическую перовскитную фазу и при наличии большого количества кислородных вакансий. Однако, при снижении температуры до 830°C в структуре $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ наблюдается переход от кубической фазы к орторомбической фазе и структуре типа браунмиллерит [9].

Если заместить части В – катионов катионами В', обладающими большей степенью окисления, то можно стабилизировать кубическую фазу $\text{ABO}_{3-\delta}$ соединений.

Согласно [10], стабилизация кубической фазы оксида $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ может быть достигнута с помощью замещения части атомов Fe на высоко валентные атомы переходных металлов:

- Хром (Cr),
- Молибден (Mo),
- Вольфрам (W),
- Ванадий (V),
- Ниобий (Nb),
- Титан (Ti),
- Цирконий (Zr) и прочие.

Среди указанных элементов именно атомы титана можно назвать основными кандидатами для замещения, так как именно они позволяют реализовать максимальные проводящие характеристики материала $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$.

Таким образом, для эффективного функционирования устройств, созданных на основе стабилизации кубической фазы перовскитов, важно сохранить эту фазу. И наиболее грамотным методом является процесс замещения атомов в структуре ABO_3 .

2 СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ

Перовскиты ABO_3 обладают рядом различных физических свойств [21]:

- ферроэлектрические ($BaTiO_3$),
- ферромагнетизм ($SrRuO_3$),
- слабый ферромагнетизм ($LaFeO_3$),
- суперпроводимость ($YBa_2Cu_3O_7$),
- высокая теплопроводность ($LaCoO_3$),
- переходы диэлектрик-металл,
- флуоресцентные свойства,
- совместимые с лазерной активностью ($LaAlO_3$),
- высокотемпературная термоэлектропроводимость (La_2CuO_4).

2.1 Свойства кристаллов со структурой перовскита

У идеального кубического перовскита каждый ион кислорода соседствует с двумя ионами типа В, тем самым образуя угол В-О-В в 180° . Именно такая конфигурация является благоприятной для обменного взаимодействия между магнитными B^{3+} ионами. Такое взаимодействие, как правило, приводит к тому, что образуется антипараллельная ориентация соседних магнитных моментов. Когда ионы B^{3+} находятся в разных подрешетках ($A_2BB'O_6$), возможны и другие ориентации. Электрическая проводимость в перовскитах осуществляется вдоль каналов В-О-В за счет электронного/дырочного переноса заряда между 3d орбиталями переходного металла и О 2p орбиталями кислорода.

Условия для высокой электронной/дырочной проводимости реализуются в случае, когда перекрытие между В-3d и О2p орбиталями максимально [11]. Схема образования каналов для прохождения электронов за счет перекрытия 3d орбиталей переходного металла и 2p орбиталей кислорода в структуре перовскита показана на рисунке 2.1.

Перовскиты типа LnFeO_3 (где Ln - лантаниды) особенно интересны тем, что их применяют в технике, а именно в качестве магнитных материалов.

Такие вещества отличаются слабым спонтанным магнитным моментом, который возникает вследствие изменения взаимной ориентации магнитных моментов ионов железа, которые, как правило, имеют антипараллельное расположение. Данные магнитные моменты расположены так, что слабая намагниченность в кристалле направлена вдоль оси a или c ромбической ячейки. Манганиты, имеющие в составе ион Mn^{3+} или Mn^{4+} , проявляют свои антиферромагнитные свойства.

Однако, при составах от 25 до 35% Mn^{4+} наблюдается упорядочение ионов Mn^{3+} или Mn^{4+} , что и приводит к ферромагнитному эффекту. Также с помощью исследований [11,19] 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.

Перовскиты облают и рядом электрических свойств, которые позволяют применять их в технике. Электрическая проводимость перовскитов варьируется в широких пределах. Некоторые вещества активно используются в качестве диэлектриков, а другие обладают металлической проводимостью. Стоит отметить, что большая часть перовскитов являются полупроводниками [13].

Как и для других типов соединений, электрические свойства перовскитов зависят от внешних электронов их ионов, которые, в свою очередь, можно локализовать в отдельных атомных позициях или они могут быть коллективными. Локализованные электроны в определенных условиях могут обладать спонтанным магнитным моментом, и тогда уже имеет место сильная корреляция между электрическими и магнитными свойствами перовскитов.

Перовскиты, которые сочетают в своем составе и редкоземельные ионы, и ионы переходных металлов, можно охарактеризовать большим разнообразием электрических свойств. Например, в LaNiO_3 , который содержит Ni^{III} в низкоспиновом состоянии, и в LaTiO_3 наблюдается коллективное взаимодействие d -электронов, что приводит к их металлической проводимости и проявлению

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | 17 |

парамагнитных свойств. В серии соединений LnCrO_3 (где Ln - лантаниды) LaCrO_3 является полупроводником [18,19].

2.2. Изменение свойств перовскитов при замещении атомов

Процентное содержание замещающих катионов, варьирующихся в широких пределах, а также возможное использование различных степеней окисления, которые вводят в структуру катионов, позволяют в общем совершенствовать процесс моделирования свойств перовскитоподобных оксидных систем.

В качестве примера замещения в перовскитоподобной системе с целью изменения и улучшения ее свойств следует рассмотреть соединение $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, которое можно получить с помощью замещения атомов Ti в структуре SrTiO_3 атомами железа.

В случае замещения катионов Ti^{4+} катионами железа степени окисления Fe^{3+} необходимая зарядовая компенсация в структуре начинает осуществляться за счет формирования кислородных вакансий в решетке [12], что в свою очередь формирует структуру $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, со смешанным типом кислородно-ионной проводимости. Такая структура пригодна для использования как кислородно-проводящих мембран, а также электродов твердотельных оксидных топливных элементов (SOFC) [13, 17].

Для технической реализации максимальных проводящих свойств перовскитоподобной структуры очень часто применяют метод двойного замещения. Это происходит в случае, когда в структуру одновременно внедряют катионы в позиции А и В.

Таким образом, сложный оксид $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) стал результатом цепочки последовательных гетерогенных и гомогенных атомных замещений в составе LaCoO_3 с целью непосредственной разработки материала для катодов SOFC. Согласно [14], перовскиты LaMO_3 (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni), содержащие переходные металлы, являются наиболее устойчивыми в окислительной атмосфере катодных газов в достаточно широком интервале применяемых температур. Среди них наибольшей электропроводностью обладают кобальтсодержащие оксиды. Однако, такие сложные оксиды,

| | | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | | 18 |

содержащие Co^{3+} ионы, можно охарактеризовать высокими значениями коэффициента термического расширения (КТР), высокими по сравнению, например, с материалами электролита [14], что впоследствии может привести к быстрой деградации топливного элемента.

Решение этой проблемы возможно найти путем частичного замещения ионов кобальта катионами других переходных металлов. Исходя из экономической составляющей стоимости оксидов, соответствующих 3-d металлов, оксиды железа являются самыми перспективными кандидатами для необходимого процесса замещения. И именно таким способом были разработаны составы на основе $\text{La}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$.

Электропроводность структур $\text{La}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ повышают, с помощью увеличения концентрации носителей заряда, а именно за счет гетеровалентного замещения ионов La^{3+} на катионы щелочноземельных металлов Sr^{2+} и Ba^{2+} . Этот процесс и приводит к появлению материалов типа $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ (BSCF), которые уже и обладают высокими показателями: электропроводности, коэффициентом самодиффузии ионов кислорода и каталитической активностью в реакции восстановления кислорода.

Данные свойства позволяют использовать материалы, созданные на основе BSCF, в качестве основы кислородных мембран и катодов для высокотемпературных твердотельных оксидных топливных элементов [15, 16, 17].

3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

3.1 Общие сведения

Для создания модельных систем используют соединения с перовскитной структурой, в частности, для проведения исследований в ультрафиолетовом, инфракрасном и видимом диапазонах.

Перовскиты типа ABO_3 , благодаря магнитному упорядочению переходных металлов в позиции В, особенно подходят для этих целей, и может быть изучено дополнительно к упорядочению редкоземельных ионов в позиции А. В связи с большой разницей в температурах упорядочения ионов А и В их взаимодействие определяется небольшим значением. Могут быть изучены спектры поглощения как непосредственно ионов кристалла, так и примесных ионов при условии использования небольшой концентрации примеси [21].

Перовскиты также облагают каталитическими свойствами. Изначальный интерес к перовскитам в середине 90-х годов был связан с возможностью использования таких материалов для устранения проблемы выхлопных газов. К сожалению, в ходе исследований было установлено, что перовскиты слабее по сопротивляемости диоксида серы [1,7].

При подборе и дизайне катализатора важным является соотношение между каталитическими свойствами и свойствами твердого вещества.

Кристаллы со структурой перовскита обладают способностью включать больше количество примесей и, следовательно, могут образовывать анионные вакансии. Это позволяет рассматривать перовскиты в сфере разработки и создания катализаторов [4].

Данную особенность можно проиллюстрировать с помощью теплоты образования кислородной вакансии в незамещенных и замещенных манганитах. В этой ситуации эффект связан с энергией связи кислорода на поверхности кристалла с позициями А.

Стоит подчеркнуть, что в ряду возрастания энергии связи кислорода для разных перовскитовых материалов их каталитическая активность разложения NO снижается.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 20 |

Этот эффект демонстрирует что энергия связи кислорода определяет количество кислородных вакансий, а, следовательно, и активность позиций.

Подобная связь свойств кристалла с каталитическими свойствами можно наблюдать в ситуациях, когда кислородные вакансии участвуют в каталитических реакциях [22].

Определенные перовскиты активно применяются в высокотемпературных элементах. Но для этого необходимо учесть некоторые особенности, к примеру, омическое электролитное сопротивление и энергию, которая затрачивается на нагревание электродов [15].

Некоторые кобальтиты с примесью стронция могут проявлять одновременно ионную и электронную проводимость, что и позволяет их очень эффективно использовать в качестве катодов. А именно 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, в настоящее время существует необходимость нахождения новых материалов на основе перовскитов, которые можно будет использовать как мембраны для ионов кислорода и электронов. Такие мембраны можно использовать в водородных и высокотемпературных топливных элементах [13].

Многие перовскитоподобные оксиды обладают хорошими характеристиками для осуществления транспорта ионов кислорода [16]. Для этого необходимо наличие кислородной нестехиометрии в структуре, что реализуется в условиях, когда катион в позиции В имеет более одной устойчивой степени окисления.

Примером таких соединений являются перовскиты $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. На их основе разрабатываются кислород-проводящие мембраны, и различные датчики кислорода, в основе работы которых лежит ионный (O^{2-}) транспорт. Миграция ионов кислорода в перовскитах реализуется за счет подвижных вакансий и зависит от концентрации кислородных вакансий и их коэффициента диффузии.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 21 |

Коэффициент диффузии D_V определяется кристаллической структурой (фазой) перовскита, средней энергией связи между катионами металла и анионами кислорода, а также характером пространственных пустот в структуре.

Диффузия ионов кислорода в перовскитах осуществляется из занятой позиции в вакантную вдоль ребра октаэдра. Согласно теоретическим расчетам [18], ионы кислорода проходят один из углов треугольника, образованного одним В катионом (B^*) и двумя А-катионами (A^* и A'^*), как показано на рисунке 3.1.

Анализируя особенности строения перовскитов одновременно реализовывать ионную и электронную проводимости, можно сделать вывод, что благодаря этой характеристике перовскиты используют в процессе разработки материалов, а именно катодов. В частности, активно разрабатываются катоды твердотельных топливных элементов.

Особенно эффективными для этих целей являются оксиды, которые содержат катионы 3d- переходных металлов:

- $LaCoO_{3-\delta}$,
- $SrCoO_{3-\delta}$,
- $SrFeO_{3-\delta}$,
- $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$,
- $(Ba,Sr)CoO_{3-\delta}$,
- $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$.

Подавляющее большинство перовскитоподобных материалов проявляют сегнетоэлектрические свойства. Это позволяет использовать перовскиты для разработки и конструирования устройств, используемых для хранения информации.

Большинство сегнетоэлектриков можно охарактеризовать высокой диэлектрической проницаемостью k (high- k диэлектрики).

Таким образом, можно говорить о том, что перовскиты типа $SrTiO_3$, которые обладают значениями $k \sim 150-300$ [19, 20], в настоящее время применяют как метал-диэлектрик-полупроводник, который запирает диэлектрический слой в

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | 22 |

структурах [21, 22]. Такие структуры и являются основной составляющей в конструировании современных полевых транзисторов.

Так как высокая диэлектрическая проницаемость в данных структурах обоснована в большей степени поляризацией ионов, которая и образует структуру, диэлектрические свойства перовскитоподобных материалов определяют высокочувствительность к изменению стехиометрического состава, а также симметрии структуры.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 23 |

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

4.1 Общие сведения

Для твердофазного синтеза образцов высокоэнтропийной керамики исходными компонентами шихты являлись BaCO_3 , SrCO_3 , MgO , PbO , Ca(OH)_2 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , чистотой не ниже ч.д.а. Для эксперимента было выбрано 4 состава с исходными формулами:

1. $(\text{Ba, Sr, Ca, Mg, Pb})(\text{Ti, Zr, Hf, Sn})\text{O}_{3-\delta}$,
2. $(\text{Ba, Sr, Ca, Mg, Pb})(\text{Ti, Zr, Hf, Sn, Mn})\text{O}_{3-\delta}$,
3. $(\text{Ca, Ce, La, Na, K})(\text{Ti, Zr})\text{O}_{3-\delta}$,
4. $(\text{Ca, Ce, La, Na, K})(\text{Ti, Zr, Hf})\text{O}_{3-\delta}$.

Состав образцов был подобран, опираясь на данные ряда предшествующих экспериментов. Исходные компоненты смешивали в необходимых пропорциях (см. табл. 4.1). Затем готовую шихту перетирали до гомогенного состояния в керамической ступе. Порошки визуальнo однородной массы прессовали в таблетки с помощью металлической пресс-формы (с внутренним диаметром 12 мм) и гидравлического пресса при усилии равном 10 т.

Таблица 4.1 – Состав исходных смесей (массы компонентов в граммах) для изготовления образцов

| Номер образца | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| BaCO_3 | 1,4405 | 1,4998 | – | – |
| SrCO_3 | 1,0777 | 1,1220 | – | – |
| MgO | 0,2942 | 0,3063 | – | – |
| PbO | 1,6293 | 1,6963 | – | – |
| Ca(OH)_2 | 0,5409 | 0,5631 | 0,7647 | 0,4874 |
| ZrO_2 | 1,1244 | 0,9365 | 3,1794 | 1,7851 |
| TiO_2 | 0,7288 | 0,6070 | 2,0601 | 1,1570 |
| HfO_2 | 1,3206 | 1,5997 | – | 3,0493 |
| SnO_2 | 1,3752 | 1,1454 | – | – |

Продолжение таблицы 4.1

| Номер образца | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|---|--------|--------|--------|
| MnO ₂ | – | 0,6607 | – | – |
| La ₂ O ₃ | – | – | 1,6813 | 1,4160 |
| CeO ₂ | – | – | 1,7764 | 1,4960 |
| K ₂ CO ₃ | – | – | 0,7132 | 0,6007 |
| Na ₂ CO ₃ | – | – | 0,3198 | 0,4607 |

По данным составов исходных смесей были рассчитаны брутто-формулы образцов:

1. Ba_{0,28}Sr_{0,18}Ca_{0,08}Mg_{0,04}Pb_{0,42}Ti_{0,13}Zr_{0,24}Hf_{0,32}Sn_{0,31}O_{3-δ},
2. Ba_{0,28}Sr_{0,18}Ca_{0,08}Mg_{0,04}Pb_{0,42}Ti_{0,1}Zr_{0,19}Hf_{0,36}Sn_{0,24}Mn_{0,11}O_{3-δ},
3. Ca_{0,1}Ce_{0,37}La_{0,39}Na_{0,04}K_{0,1}Ti_{0,35}Zr_{0,65}O_{3-δ},
4. Ca_{0,08}Ce_{0,37}La_{0,39}Na_{0,06}K_{0,1}Ti_{0,15}Zr_{0,29}Hf_{0,56}O_{3-δ},

Образцы спекали в течение 5 часов при температуре 1250 °С и 1350 °С на платиновой подложке, помещенной в трубчатую печь с карбидокремниевыми нагревателями. Внутренний диаметр печи равен 50 мм, длина изотермической зоны составляет 80 мм. Печь оборудована высокоточным регулятором температуры.

Для исследования структуры полученных образцов методом рентгеновского фазового анализа использовали дифрактометр Rigaku Ultima IV. Образцы предварительно перетирали. Диапазон регистрации рентгенограмм углов 2θ от 15 до 65 град. с шагом 0,02 град. и скоростью съемки 2 град./ мин.

Химический состав образцов изучали посредством микроскопа JEOL JSM7001F с энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCAX-max 80 (Oxford Instruments).

4.2 Результаты и их обсуждение

На рисунках 4.1-4.4 представлены полученные с помощью электронного микроскопа изображения микроструктуры образцов. На рисунках показаны некоторые участки, состав которых определялся методом РСМА. Данные о составах этих участков (в ат.% от общего количества атомов металла) представлены в таблице 2.

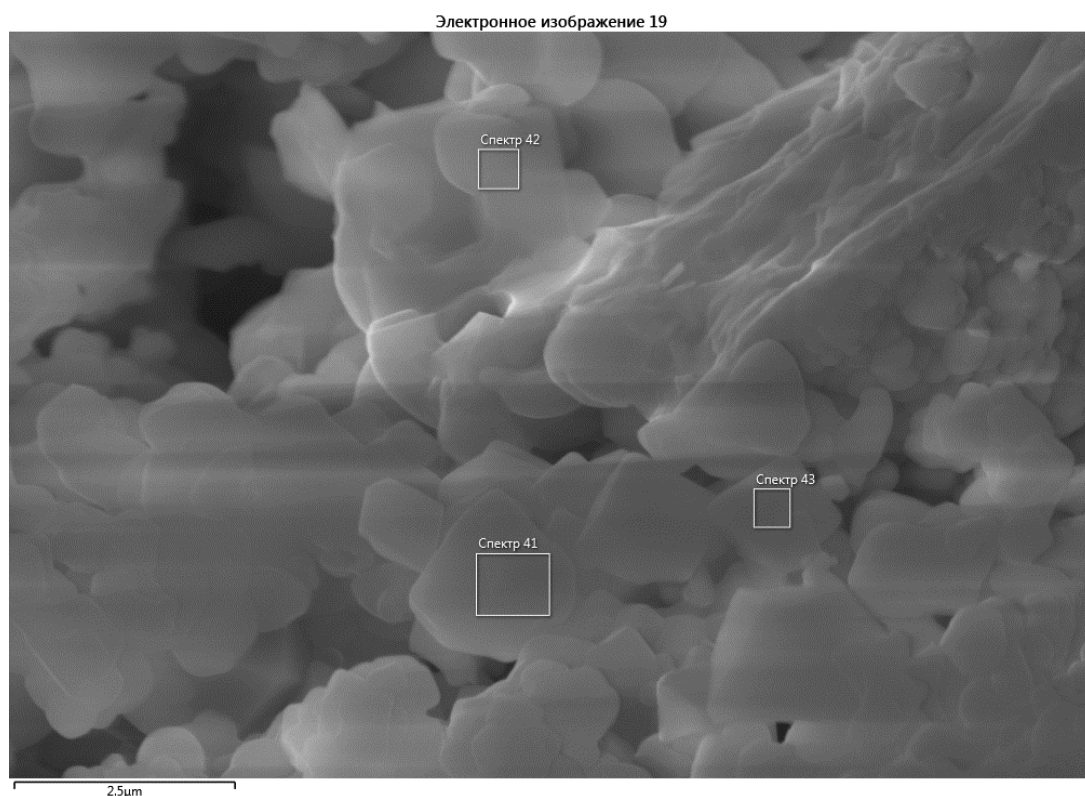


Рисунок 4.1 – Микроструктура первого образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb) (Ti, Zr, Hf, Sn) O_{3-δ} с увеличением 2500х при 1250 °С

Таблица 4.2 – Составы поверхностей кристаллов первого образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn)O_{3-δ} по данным РСМА (в ат.%)

| Название спектра | [Mg] | [Ca] | [Ti] | [Sr] | [Zr] | [Sn] | [Ba] | [Hf] | [Pb] |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|-----------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 41 | 1,39 | 10,21 | 5,03 | 1,92 | 0,69 | 7,63 | 0,56 | 0,35 | 0,14 |
| Спектр 42 | 9,88 | 4,69 | 7,38 | 2,85 | 0,81 | 3,94 | 0,87 | 0,84 | 0,54 |
| Спектр 43 | 0,68 | 10,19 | 3,82 | 1,48 | 0,45 | 8,30 | 0,47 | 0,47 | 0,15 |

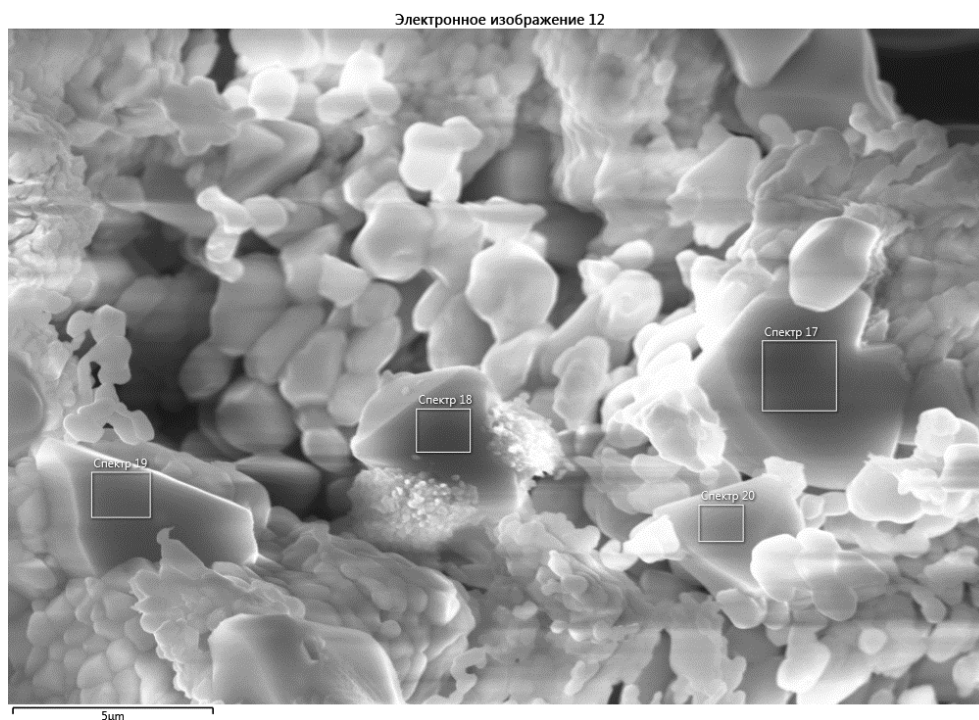


Рисунок 4.2 – Микроструктура второго образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb) (Ti, Zr, Hf, Sn, Mn)O_{3-δ} с увеличением 5000x при 1250 °С

Таблица 4.3 – Составы поверхностей кристаллов второго образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn, Mn)O_{3-δ} по данным РСМА (в ат.%)

| Название спектра | [Mg] | [Ca] | [Ti] | [Mn] | [Sr] | [Zr] | [Sn] | [Ba] | [Hf] |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 17 | 11,65 | 1,20 | 1,73 | 8,57 | 1,95 | 0,07 | 4,73 | 0,76 | 0,93 |

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 18 | 15,10 | 0,77 | 1,15 | 9,06 | 0,71 | 0,20 | 4,33 | 0,14 | 0,12 |
| Спектр 19 | 9,60 | 0,92 | 1,28 | 6,25 | 3,29 | 1,97 | 4,28 | 1,13 | 0,17 |
| Спектр 20 | 7,95 | 2,19 | 2,96 | 5,19 | 2,57 | 0,23 | 3,33 | 0,86 | 0,77 |

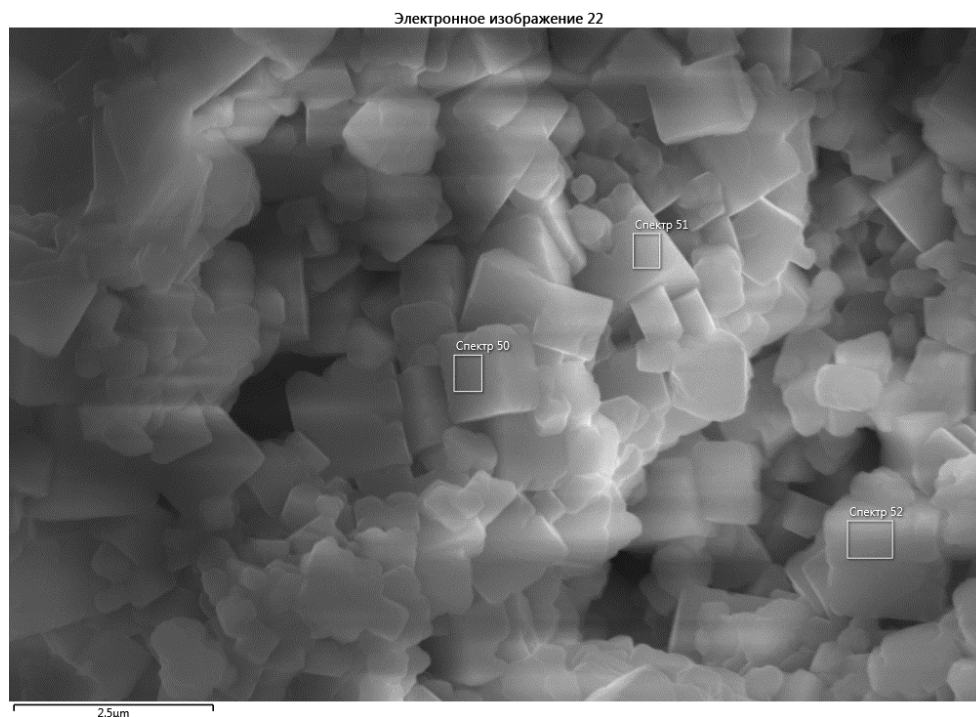


Рисунок 4.3 – Микроструктура третьего образца $(Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-\delta}$ с увеличением 2500x при 1250 °С

Таблица 4.4 – Составы поверхностей кристаллов третьего образца $(Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-\delta}$ по данным РСМА (в ат.%)

| Название спектра | [Na] | [K] | [Ca] | [Ti] | [Zr] | [La] | [Ce] |
|------------------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| Спектр 50 | 5,64 | 2,13 | 4,09 | 12,62 | 4,54 | 4,29 | 1,57 |
| Спектр 51 | 1,87 | 3,75 | 8,15 | 31,85 | 3,75 | 10,11 | 4,58 |

| | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Спектр 52 | 2,45 | 2,65 | 6,25 | 28,35 | 2,52 | 8,87 | 4,21 |
|-----------|------|------|------|-------|------|------|------|

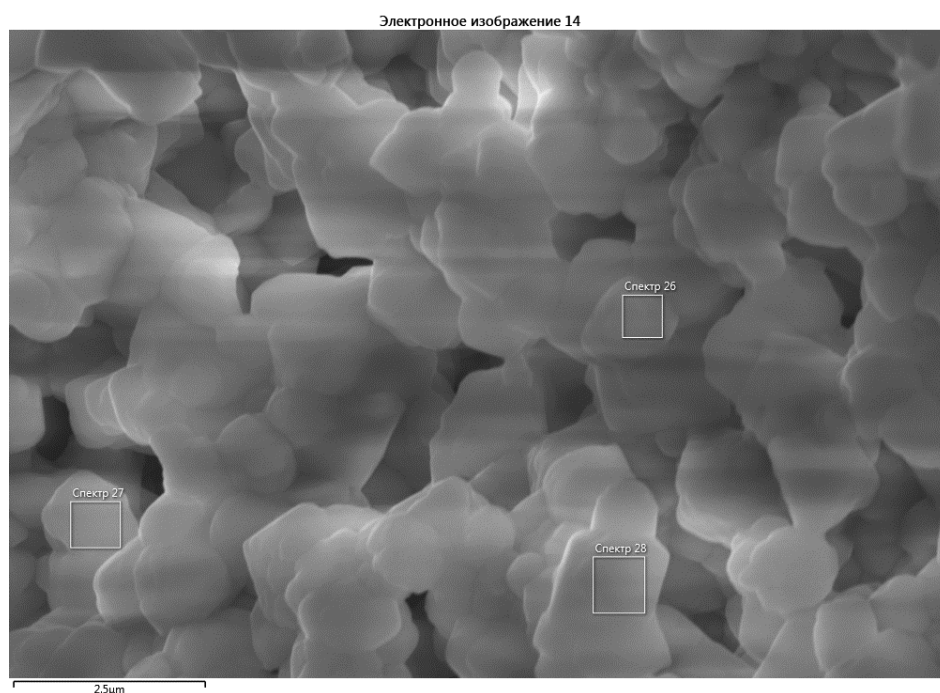


Рисунок 4.4 – Микроструктура четвертого образца
(Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr, Hf)O_{3-δ} с увеличением 2500х при 1250 °С

Таблица 4.5 – Составы поверхностей кристаллов по четвертого образца
(Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr, Hf)O_{3-δ} данным РСМА (в ат.%)

| Название спектра | [Na] | [K] | [Ca] | [Ti] | [Zr] | [La] | [Ce] | [Hf] |
|------------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| Спектр 26 | 4,88 | 2,37 | 3,13 | 6,35 | 4,96 | 3,80 | 2,02 | 5,70 |
| Спектр 27 | 3,37 | 3,81 | 5,54 | 13,34 | 6,41 | 7,21 | 3,86 | 9,30 |
| Спектр 28 | 4,97 | 2,27 | 3,08 | 6,45 | 4,70 | 3,60 | 1,63 | 4,46 |

Результаты электронно-микроскопического исследования показывают, что в составе третьего образца (Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-δ} присутствуют кристаллы

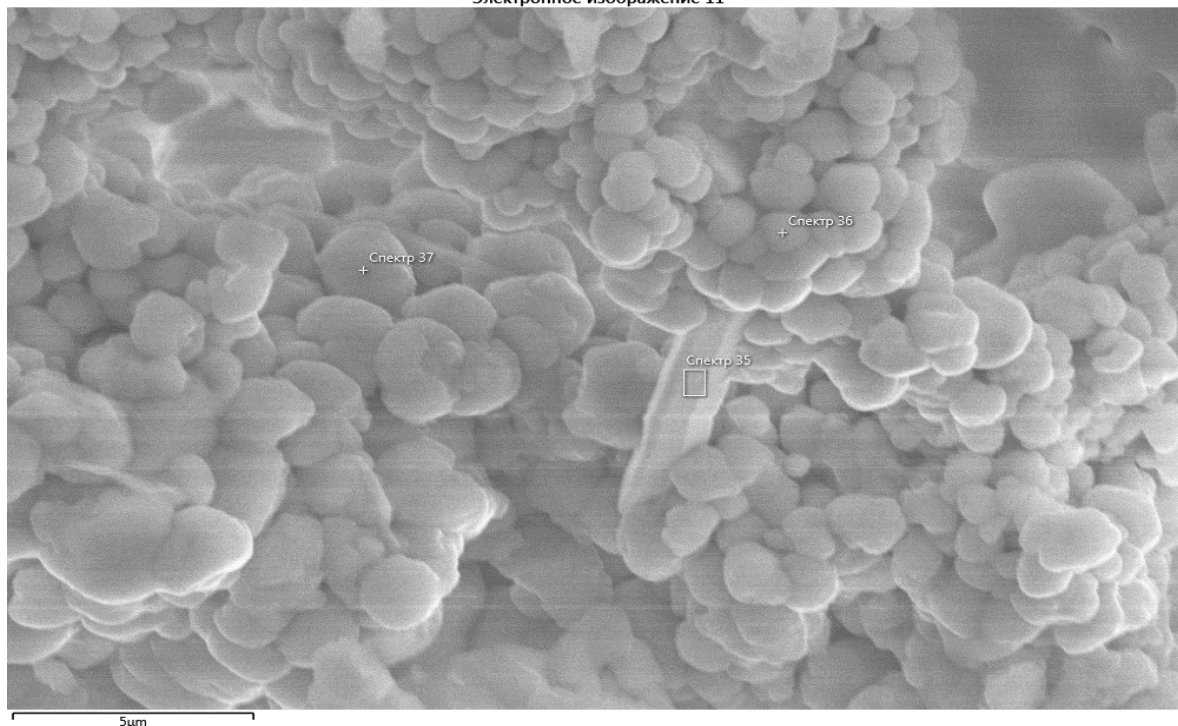
кубической формы (рисунок 4.3), состав которых не исключает того, что их основа имеет структуру перовскита с формулой $(Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-\delta}$. На рисунках 4.1, 4.2 и 4.4 видно начало появления зародышей кристаллической фазы. Возможно для данных образцов требуется более долгая выдержка при более высокой температуре для полного формирования кристаллической фазы.

Согласно данным рентгенофазного анализа образцов в них присутствует большое количество вещества со структурой перовскита (рисунки 4.5-4.8). Наиболее близкими к этой фазе чистыми образцами из базы данных являются $SrZrO_3$, $(Pb_{0,5}Sr_{0,5})(ZrO_3)$, $PbTiO_3$, $LaTiO_3$.

Результаты исследования при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$ показывают наличие большого количества зародышей кристаллической фазы в первом $(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn)O_{3-\delta}$ и втором $(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn, Mn)O_{3-\delta}$ образцах (рисунки 4.9, 4.10).

В образцах 3 $(Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-\delta}$ и 4 $Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr, Hf)O_{3-\delta}$ присутствуют кубические кристаллы, которые подверглись оплавлению (рисунки 4.11, 4.12).

Электронное изображение 11



| | | | | |
|------|------|----------|---------|------|
| | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

Рисунок 4.9 – Микроструктура первого образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn)O_{3-δ} с увеличением 5000х при 1350 °С

Таблица 4.6 – Составы поверхностей кристаллов первого образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn)O_{3-δ} по данным РСМА (в ат.%)

| Название спектра | [Mg] | [Ca] | [Ti] | [Sr] | [Zr] | [Sn] | [Ba] | [Hf] | [Pb] |
|------------------|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|
| Спектр 35 | 3,15 | 3,04 | 5,15 | 3,08 | 1,23 | 3,46 | 2,96 | 5,16 | 0,51 |
| Спектр 36 | 0,00 | 10,69 | 11,48 | 3,50 | 2,30 | 16,45 | 7,28 | 13,25 | 0,54 |
| Спектр 37 | 0,70 | 5,55 | 8,25 | 2,78 | 0,92 | 3,90 | 3,08 | 9,25 | 0,42 |

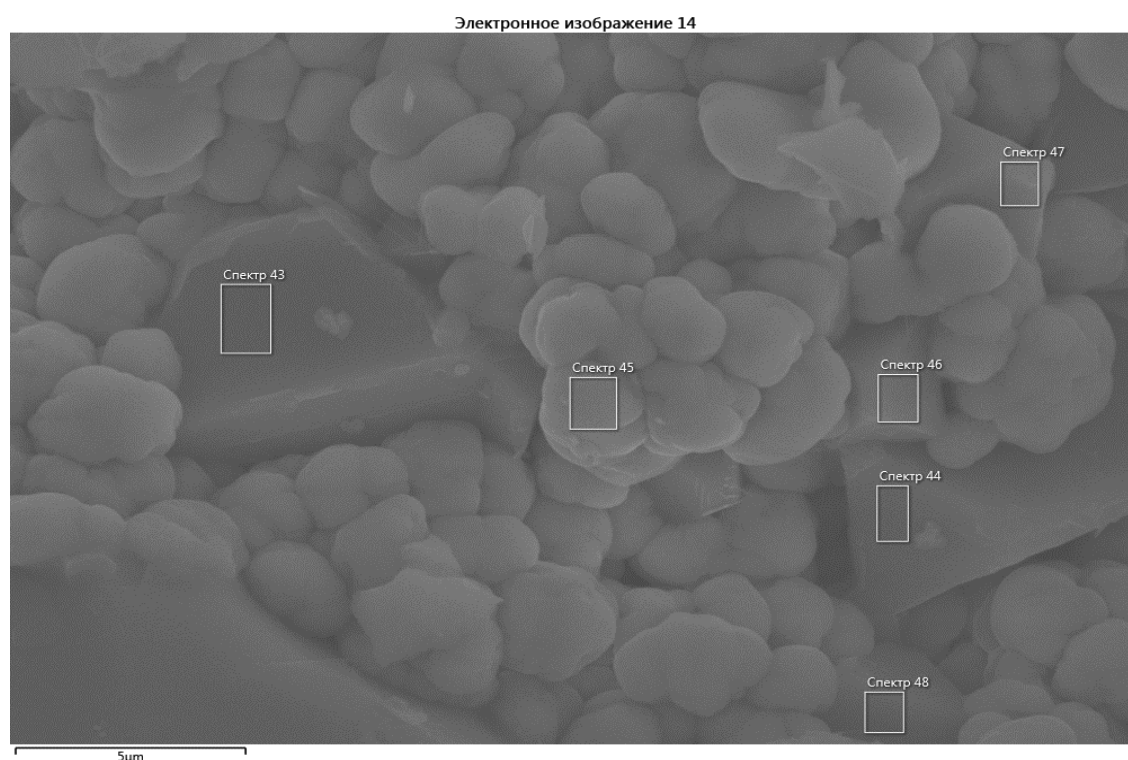


Рисунок 4.10 – Микроструктура второго образца
(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn, Mn)O_{3-δ} с увеличением 5000х при 1350 °С

Таблица 4.7 – Составы поверхностей кристаллов второго образца

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 31 |

(Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn, Mn)O_{3-δ} по данным РСМА (в ат.%)

| Название спектра | [Mg] | [Ca] | [Ti] | [Sr] | [Zr] | [Sn] | [Ba] | [Hf] | [Pb] |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 43 | 12,36 | 0,28 | 3,84 | 0,21 | 0,18 | 5,86 | 0,47 | 0,66 | 0,05 |
| Спектр 44 | 2,98 | 1,63 | 6,53 | 1,30 | 1,16 | 9,65 | 2,36 | 2,58 | 0,10 |
| Спектр 45 | 0,21 | 4,03 | 3,53 | 4,91 | 4,55 | 3,78 | 6,28 | 4,62 | 0,71 |
| Спектр 46 | 8,66 | 0,97 | 3,62 | 1,04 | 0,68 | 6,17 | 1,72 | 1,24 | 0,15 |
| Спектр 47 | 10,04 | 0,79 | 2,59 | 0,56 | 0,63 | 4,22 | 1,34 | 1,11 | 0,13 |
| Спектр 48 | 11,75 | 0,36 | 2,34 | 0,44 | 0,43 | 4,34 | 0,68 | 0,51 | 0,08 |

Электронное изображение 19

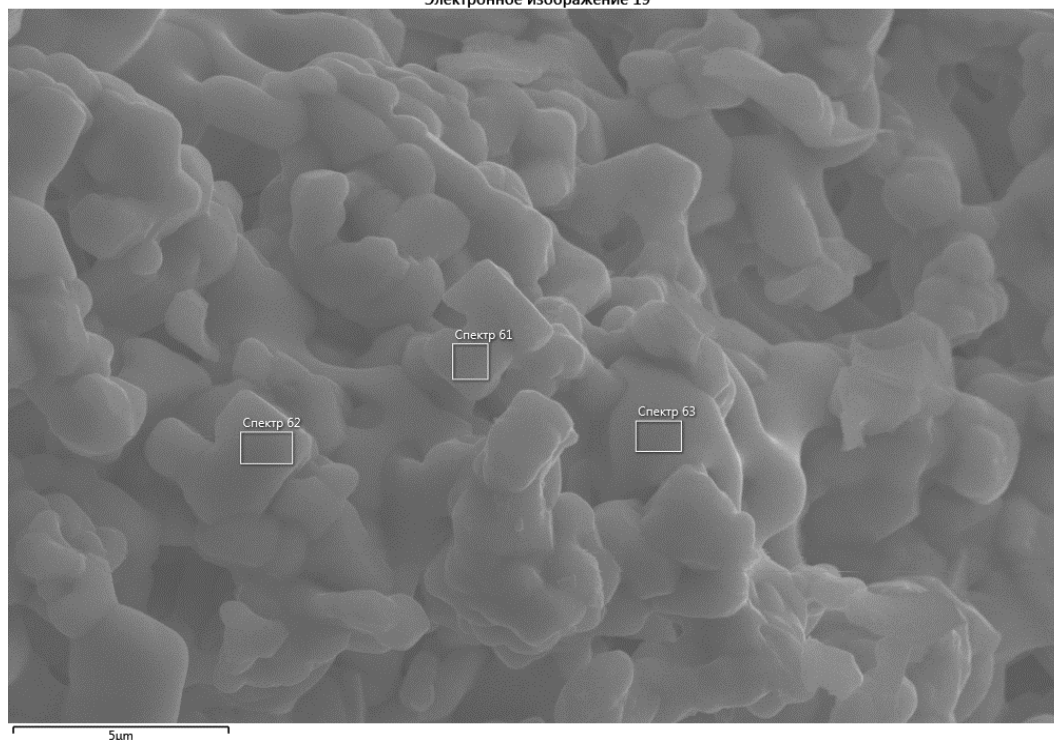


Рисунок 4.11 – Микроструктура третьего образца (Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-δ} с увеличением 5000х при 1350 °С

| | | | | |
|------|------|----------|---------|------|
| | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |

22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР

Лист

32

Таблица 4.8 – Составы поверхностей кристаллов третьего образца (Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr)O_{3-δ} по данным PCMA (в ат.%)

| Название спектра | [Na] | [K] | [Ca] | [Ti] | [Zr] | [La] | [Ce] |
|------------------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Спектр 61 | 6,78 | 0,74 | 3,97 | 10,15 | 3,09 | 4,46 | 1,38 |
| Спектр 62 | 7,53 | 0,77 | 3,77 | 9,88 | 2,55 | 4,16 | 1,14 |
| Спектр 63 | 0,70 | 0,03 | 2,45 | 1,47 | 9,05 | 1,18 | 4,96 |

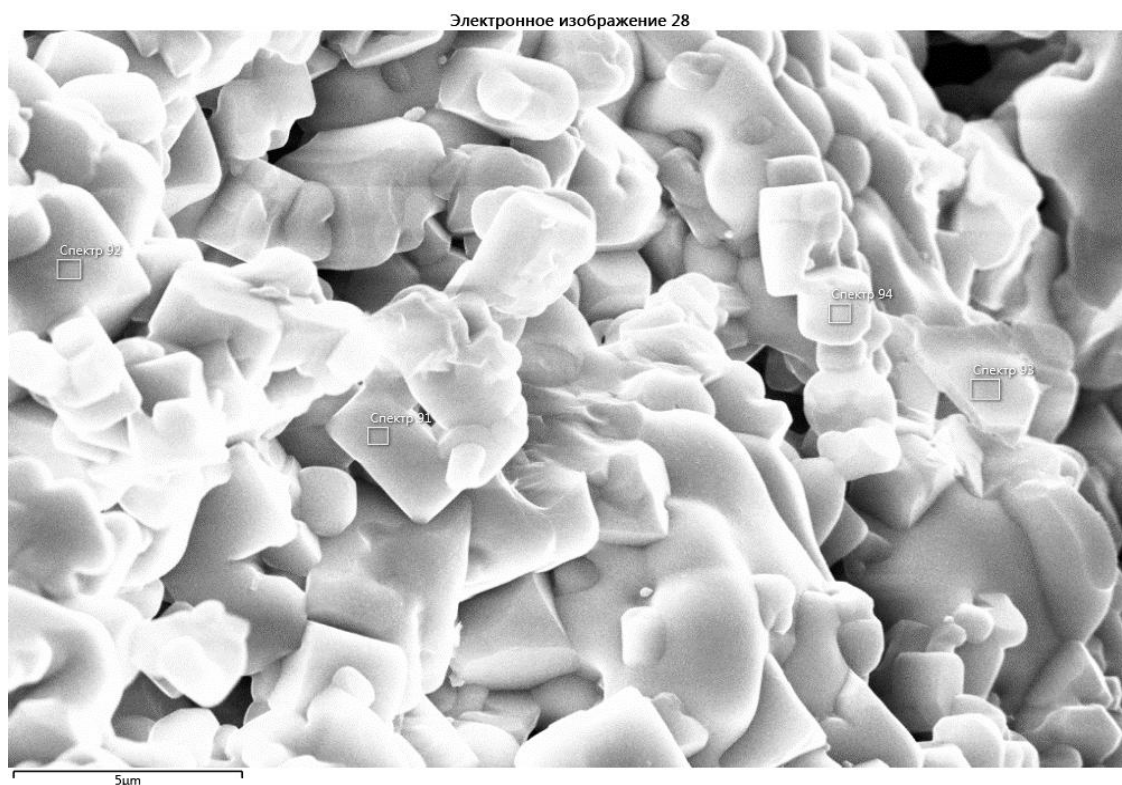


Рисунок 4.12 – Микроструктура четвертого образца (Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr, Hf)O_{3-δ} с увеличением 5000х при 1350 °С

Таблица 4.9 – Составы поверхностей кристаллов четвертого образца (Ca, Ce, La, Na, K)(Ti, Zr, Hf)O_{3-δ} по данным PCMA (в ат.%)

| | | | | |
|------|------|----------|---------|------|
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |
|------|------|----------|---------|------|

22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР

Лист

33

| Название спектра | [Na] | [K] | [Ca] | [Ti] | [Zr] | [La] | [Ce] | [Hf] |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Спектр 91 | 1,77 | 0,14 | 1,74 | 4,87 | 0,49 | 1,07 | 0,86 | 0,00 |
| Спектр 92 | 2,20 | 0,15 | 1,18 | 4,83 | 1,67 | 2,02 | 1,44 | 0,00 |
| Спектр 93 | 1,71 | 0,32 | 1,42 | 3,92 | 1,43 | 0,58 | 0,53 | 0,05 |
| Спектр 94 | 1,11 | 0,16 | 1,55 | 4,13 | 1,73 | 0,68 | 0,60 | 0,00 |

Рентгенофазовый анализ образцов $3(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Na}, \text{K})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_{3-\delta}$ и $4(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Na}, \text{K})(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_{3-\delta}$, спечённых при 1350°C показывает наличие вещества со структурой перовскита (рисунки 4.13 и 4.14). Также на дифрактограммах этих образцов присутствует меньше пиков, чем на дифрактограммах образцов спечённых при 1250°C . Скорее всего оптимальная температура спекания для этих образцов находится в диапазоне $1275\text{-}1325^\circ\text{C}$.

Дальнейшие исследования и уточнение исходного состава шихты должны позволить получить монофазные образцы многокомпонентного (возможно, высокоэнтропийного) вещества кристаллической структуры типа перовскита, пригодные для изучения его электромагнитных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы была изучена структура перовскитов, их характеристики и особенности.

Проведен анализ свойств перовскитов, а именно свойств кристаллов со структурой перовскита, а также изменение свойств перовскитов в случае замещения атомов.

Также были рассмотрены области применения перовскитов в различных отраслях науки и производства, рассмотрены перспективы дальнейшего развития

| | | | | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|--|--|--|------|
| | | | | | | | | | Лист |
| | | | | | | | | | |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | | | | 34 |

перовскитов, как материала, обладающего большим потенциалом в развитии технологий.

Проведен эксперимент по синтезу высокоэнтропийной керамики $(\text{Ba/Sr/Ca/Mg/Pb/Ce/La/Na/K})(\text{Ti/Zr/Hf/Sn/Mn})\text{O}$ ($3\pm\delta$) со структурой перовскита.

Дальнейшие исследования в этом направлении должны позволить получить монофазные образцы такого рода вещества, пригодные для изучения его электромагнитных характеристик.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 35 |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Galasso F. Structure, properties and preparation of perovskite-type oxides / F. Galasso, Pergamon Press, 1968.
2. Pena M. a, Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. 2001. (101). p. 1981–2017.
3. Goldschmidt V.M. Gesetze Kryst 1926. (14). p. 477–485.
4. Mitchell R.H. Perovskites: Modern and Ancient // Almaz Press Inc, Thunder Bay, 2002. 249 p.
5. Anderson M.T., Vaughey J.T., Poeppelmeier K.R. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites // Chem. Mater. 1993. (5). p. 151–165.
6. Дубинин С.Ф. и др. Упорядочение кислородных вакансий в монокристалле перовскита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ // Физика твердого тела. 2005. № 7 (47). С. 1226.
7. Lufaso M. W. W.P.M. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites 2004. p. 10–20.
8. Беднорц И.Г., Мюллер К.А. Оксиды перовскитного типа — новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости // УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК. 1988. № 2 (156). С. 323–346.
9. Takeda Y. et al. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) // J. Solid State Chem. 1986. (63). p. 237–249.
10. Fernández-Ropero A.J. et al. High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs // Journal of Power Sources. 2014. (249). p. 405–413.
11. Pena M. A., Fierro J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // Chem. Rev., 2001, V. 101.
12. Vračar M. et al. Jahn-Teller distortion around Fe^{4+} in $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ from x-ray absorption spectroscopy, x-ray diffraction, and vibrational spectroscopy // Physical Review B. 2007. № 17 (76). С. 064410.
13. Rothschild A. et al. Electronic Structure, Defect Chemistry, and Transport Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ Solid Solutions // Chem. Mater. 2006. (18). p. 3651–3659.

| | | | | | | |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------|------|
| | | | | | 22.03.01.2020.021.ПЗ ВКР | Лист |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата | | 36 |

- 14.Истомин С. Я. А.Е.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // Успехи Химии. 2013. № 7 (82). С. 686–700.
- 15.Magnone E. A Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications // Journal of Fuel Cell Science and Technology. 2010. № 6 (7).
- 16.Richter J. et al. Materials design for perovskite SOFC cathodes // Monatshefte Fur Chemie. 2009. № 9 (140). p. 985–999.
- 17.Zhou W., Ran R., Shao Z. Progress in understanding and development of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-1}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review // Journal of Power Sources. 2009. (192). p. 231–246.
- 18.Merkle R. et al. First Principles Calculations of Oxygen Vacancy formation and migration in $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ perovskites // Journal of The Electrochemical Society. 2012. № 2 (159). p. B219–B226
- 19.Kittl J.A. et al. High-k dielectrics for future generation memory devices (Invited Paper) // Microelectronic Engineering. 2009. № 7-9 (86). p. 1789–1795.
- 20.Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // J. Appl. Phys. 2001. (89).
- 21.Choi C. et al. Dual layer $SrTiO_3/HfO_2$ gate dielectric for aggressively scaled band-edge nMOS devices // Microelectronic Engineering. 2007. № 9-10 (84). p. 2217–2221.
- 22.Park T.J. et al. Optimized Electrical Properties and Chemical Structures of $SrTiO_3$ Thin Films on Si Using Various Interfacial Barrier Layers // J. Electrochem. Soc. 2010. № 10 (157).

