

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(Национальный исследовательский университет)

Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»  
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Винник Д.А.

\_\_\_\_\_ 2020 г.

Определение физико-химических параметров кристаллических фаз  
(Sr/Ce/La/Na/K) (Fe/Mo/Sn/Ga/Si/Ge) O<sub>(3-δ)</sub> со структурой перовскита

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–22.03.01.2020.306 ПЗ ВКР

Руководитель работы,

\_\_\_\_\_ Винник Д.А.

\_\_\_\_\_ 2020 г.

Автор проекта

студент группы П - 436

\_\_\_\_\_ Гавриляк А.В.

\_\_\_\_\_ 2020г.

Нормоконтролер, (доцент)

\_\_\_\_\_ ( )

\_\_\_\_\_ 2020 г.

## АННОТАЦИЯ

Гавриляк А.В. «Определение физико-химических параметров для синтеза высокоэнтропийных кристаллических фаз  $(\text{Sr/Ce/La/Na/K})(\text{Fe/Mo/Sn/Ga/Si/Ge})\text{O}_{(3-\delta)}$  со структурой перовскита». – Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 42 с., 13 табл., 36 ил., библиогр. список - 28 наим.

Перед тем как приступить к выполнению работы, был проведен анализ имеющейся литературы, для того, чтобы изучить тему. В результате были рассмотрены сами перовскиты, их свойства и структура, а также область их применения и способы получения.

В данной работе представлены результаты получения и исследования высокоэнтропийных кристаллических фаз со структурой перовскита.

Образец 1 и 1.1  $(\text{Sr, Ce, La, Na, K})(\text{Fe, Mo, Sn})\text{O}_{(3-\delta)}$

Образец 2 и 2.1  $(\text{Sr, Ce, La, Na, K})(\text{Fe, Mo, Sn})\text{O}_{(3-\delta)}$

Образец 3 и 3.1  $(\text{Sr, Ce, La, Na, K})(\text{Fe, Mo, Sn})\text{O}_{(3-\delta)}$

Образец 4 и 4.1  $(\text{Sr, Ce, La, Na, K})(\text{Fe, Mo, Sn})\text{O}_{(3-\delta)}$

Образцы были подготовлены, методом твердофазного синтеза. Исходные компоненты шихта – порошки  $(\text{SrCO}_3, \text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{SnO}_2, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{GeO}_2)$ . Смесь порошков перетирали при помощи шаровой мельницы для получения однородной смеси. Готовые составы порошков компактировали в форму цилиндров. Процесс прессования проводили с использованием металлической пресс-формы и гидравлического пресса. Для спекания воспользовались трубчатой печью с карбидкремниевыми нагревателями. Спекание выполняли на платиновой подложке. Синтез проводили при температурах  $1250^\circ\text{C}$  и  $1350^\circ\text{C}$  в течении 5 часов. После спекания цилиндры измельчали до состояния порошка для дальнейшего изучения их структуры и

					<b>22.03.01.306.00 ПЗ ВКР</b>					
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум.</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>						
<i>Разраб.</i>	<i>Гавриляк</i>				<i>Определение физико-химических параметров для синтеза высокоэнтропийных кристаллических фаз со структурой перовскита</i>			<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Пров.</i>	<i>Винник</i>								3	
<i>Н.контр.</i>					<b>ЮУрГУ Кафедра МиМТ</b>					
<i>Утв.</i>										



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 ПЕРОВСИТЫ .....	7
1.1 Свойства .....	8
1.2 Структура .....	8
1.3 Область применения .....	9
1.4 Способы получения.....	9
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	10
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	39
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	40

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		5

## ВВЕДЕНИЕ

Темой данной работы является «Определение физико-химических параметров для синтеза высокоэнтропийных кристаллических фаз  $(\text{Sr/Ce/La/Na/K})(\text{Fe/Mo/Sn/Ga/Si/Ge})\text{O}_{(3\pm\delta)}$  со структурой перовскита». В ней представлены результаты получения и исследования высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита. Для получения образцов использовался метод твердофазного синтеза. Перовскиты характеризуются большим разнообразием физических свойств, встречающихся в различных сочетаниях.

Перовскитоподобные оксидные соединения и композиты на их основе в настоящее время активно исследуются для широкого спектра применений: магнитные материалы, катализаторы, мембраны для получения чистого кислорода, протонные и кислородно-ионные проводники, материалы со смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью в электрохимических устройствах для генерации и сохранения электрической энергии. [1-7]

В последние годы интерес исследователей привлекают вопросы получения и изучения свойств не только металлических, но и неметаллических высокоэнтропийных систем. Например, в работе [8] авторы исследовали свойства нитридных покрытий на основе ВЭС. В рамках работ [9] и [10] были получены высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) со структурой перовскита, а авторы работы [11] сообщают о создании монокристаллического ВЭО со структурой перовскита в форме эпитаксиальной плёнки.

В представленной работе приведены результаты получения и исследования кристаллических фаз  $(\text{Sr/Ce/La/Na/K})(\text{Fe/Mo/Sn/Ga/Si/Ge})\text{O}_{(3-\delta)}$  со структурой перовскита.

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

## 1 ПЕРОВСИТЫ

Перовскиты имеют общую формулу  $ABO_3$ , где А и В представляют собой катионы или смесь двух или даже большего числа катионов и вакансий. Физические свойства разнообразны: в зависимости от состава и упорядочения катионов, они могут быть металлами или изоляторами, проявлять различные типы структурного и магнитного упорядочения.

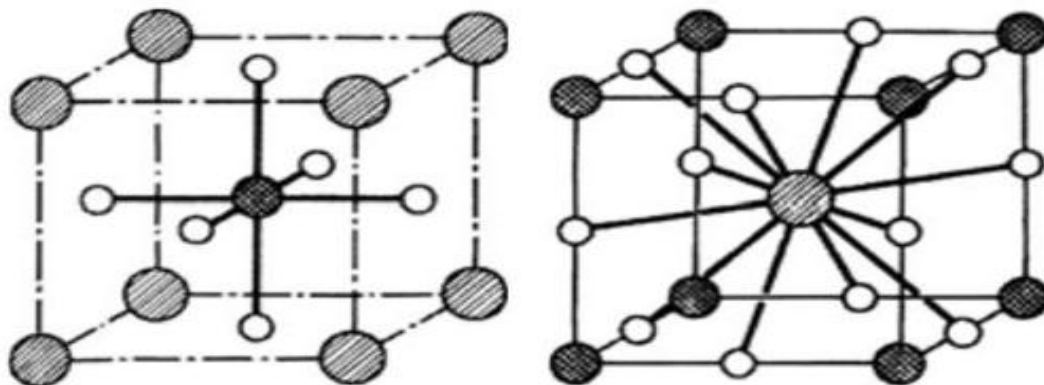


Рисунок 1.1 – Два различных представления элементарной ячейки идеальной кубической структуры перовскита  $ABO_3$

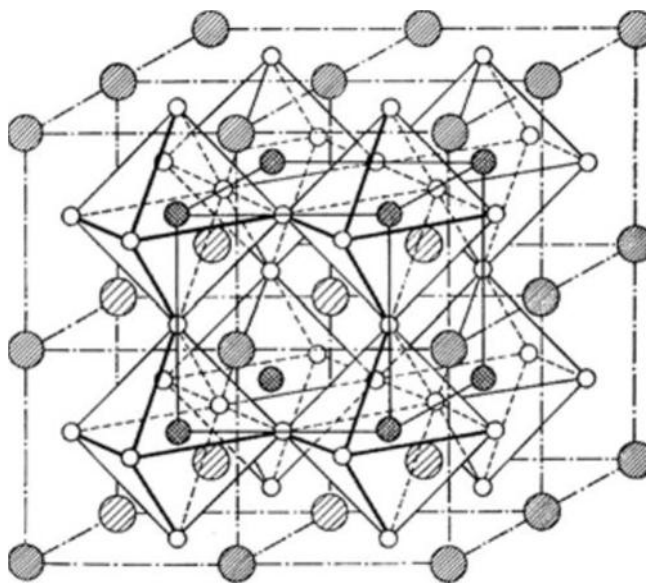


Рисунок 1.2. – Другое изображение идеальной кубической структуры перовскита  $ABO_3$

Выделяют пять основных типов перовскитов: 1) стехиометрические, 2) с вакансиями по катионам, 3) с анионными вакансиями, 4) слоистые, 5) антиперовскитные структуры. [12]

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		7

В структуре типа перовскита традиционно выделяют октаэдры [BX6]. Каждый из атомов X принадлежит одновременно двум различным октаэдрам, поэтому разворот одного звена вызывает движение всех звеньев решетки в плоскости ортогональной к оси вращения. В результате получаем новую структуру с изменившимися межатомными расстояниями. Анализ возможных искажений, образующихся при вращении жестких октаэдров [BX6] вокруг выделенных направлений, проводился в работах. [13-17]

### 1.1 Свойства

Перовскиты характеризуются большим разнообразием физических свойств, встречающихся в различных сочетаниях. Многие из них обладают замечательными электрическими свойствами (сегнетоэлектрики – СЭ, антисегнетоэлектрики – АСЭ, пьезоэлектрики, полупроводники-сегнетоэлектрики, сверхпроводники и т. д.), магнитными (ферромагнетики и др.), одновременно и электрическими, и магнитными (сегнето-и антисегнетомагнетики) и пр. [18]

В настоящее время интенсивно исследуются композитные сегнетоэлектрические перовскиты – релаксоры, которые интересны большими диэлектрическими, пьезоэлектрическими, электромеханическими и пьезоэлектрическими постоянными. Релаксоры используются как материалы для устройств памяти, сенсоров, пьезотрансформаторов, головок для принтеров, ультразвуковых моторов, многослойных конденсаторов и приводов. [19]

### 1.2 Структура

Структуру перовскита имеет одна из полиморфных модификаций  $\text{CaTiO}_3$ , которая кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки  $a=3.905\text{\AA}$ ,  $Z=1$ . [20]

Соединения с обобщенной формулой  $\text{ABX}_3$  могут кристаллизоваться в структурный тип перовскита (родоначальник - минерал  $\text{CaTiO}_3$ ), где А, В - катионы, X - анионы  $\text{O}^{2-}$ , F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>. Перовскитовая элементарная ячейка может быть кубической. [21,22]

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		8

Структуру перовскита обычно изображают в полиэдрическом виде, в котором структурными единицами являются  $BO_6$  октаэдры, соединяющиеся между собой по всем своим вершинам, а кубооктаэдрические пустоты между ними заняты катионами типа  $A$  (рисунок 1.3). Идеальная кристаллическая структура перовскита относится к кубической пространственной группе  $Rm-3m$ . [23,24,25]

В зависимости от способа упаковки слоев  $AO_3$ , различают два типа перовскитов: кубические ( $abcabc\dots$ ) и гексагональные ( $abab\dots$ ). В полиэдрах структуру кубического перовскита можно представить в виде упаковки слоев  $AO_3$  из катионов  $A^{2+}$  и оксид ионов  $O^{2-}$ . Структура гексагонального перовскита в полиэдрах представляет собой повторяющееся трехмерное сочленение  $BO_6$  октаэдров через общие грани. [26]

### 1.3 Область применения

Оксиды со структурой перовскита  $ABO_3$  в настоящее время находят широчайшее применение в различных областях от функциональных элементов электроники и спинтроники до твердотельных оксидных топливных элементов. [23]

Оксиды сложного состава со структурой типа перовскита получили широкое применение. В электронике (линии задержки, фильтры, элементы памяти, умножители частоты, диэлектрические усилители и др.). В лазерной технике (модуляторы, затворы, девиаторы лазерных пучков и др.). В радиотехнике (конденсаторы, нелинейные элементы, позисторы и др.), гидроакустике (излучатели и приемники ультразвука), ракетной технике (датчики давлений и вибраций), атомной технологии, приборостроении и др. [18]

### 1.4 Способы получения

Известен способ получения перовскитов традиционным керамическим способом, заключающийся в длительном высокотемпературном прокаливании смеси исходных оксидов, взятых в стехиометрическом отношении (десятки часов при  $1000^\circ C$  и выше), с многократными промежуточными перетираньями. К

					<i>22.03.01.306.00 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		9



недостаткам этого метода относятся длительность, трудоемкость, энергоемкость, а также низкие значения удельных поверхностей продуктов синтеза – перовскитов. [27]

Известен золь-гель метод синтеза перовскитов, применяемый как для получения однокомпонентных, так и многокомпонентных оксидов. Метод состоит из пяти стадий: гидролиза растворов исходных веществ, поликонденсации продуктов гидролиза и образования первичных частиц золя с последующим ростом глобул золя и с формированием химического состава продукта, увеличения концентрации дисперсной фазы приводит с появлением коагуляционных контактов между частицами к началу структурирования - гелеобразования, удаления дисперсионной среды. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело - ксерогель. [28]

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа посвящена определению физико-химических параметров для синтеза высокоэнтропийных кристаллических фаз (Sr/Ce/La/Na/K) (Fe/Mo/Sn/Si/Ga/Ge) O<sub>(3-δ)</sub> со структурой перовскита.

Исходными компонентами шихты являлись (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, GeO). Было рассчитано 4 смеси шихты для образцов: 1 и 1.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn) O<sub>(3-δ)</sub>, 2 и 2.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si) O<sub>(3-δ)</sub>, 3 и 3.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si, Ga) O<sub>(3-δ)</sub>, 4 и 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si, Ge) O<sub>(3-δ)</sub>. Образцы готовили методом твердофазного синтеза, путем смешения в необходимых пропорциях, представленных в таблицах: 1–4. После чего, уже готовую шихту перетирали в течение 2-х часов, при помощи шаровой мельницы. Затем, порошки однородной массы были спрессованы в таблетки, при помощи пресс-формы (внутренний диаметр 12 мм) и гидравлического пресса (при усилии 10 т).

Таблица 1 – Исходный состав образца 1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn)O<sub>(3-δ)</sub>, масс.%

Компонент	м, г
SrCO <sub>3</sub>	1,2092
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3442
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3343

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4341
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,566
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09
MoO <sub>3</sub>	1,9649
SnO <sub>2</sub>	2,0573

Таблица 2 – Исходный состав образца 2, (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si)O<sub>(3-δ)</sub>, масс.%

Компонент	м, г
SrCO <sub>3</sub>	1,3112
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4397
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,429
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,469
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,6062
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8755
MoO <sub>3</sub>	1,5783
SnO <sub>2</sub>	1,3396
SiO <sub>2</sub>	0,6588

Таблица 3 – Исходный состав образца 2, (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Ga)O<sub>(3-δ)</sub>, масс.%

Компонент	м, г
SrCO <sub>3</sub>	1,3122
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4588
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,448
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,471
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,6142
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7097
MoO <sub>3</sub>	1,2672
SnO <sub>2</sub>	1,3396
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,833

Таблица 4 – Исходный состав образца 4 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Ge)O<sub>(3-δ)</sub>, масс.%

Компонент	м, г
SrCO <sub>3</sub>	1,2997
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4488
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4341
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4665
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,6083
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7029
MoO <sub>3</sub>	1,2672
SnO <sub>2</sub>	1,3268

Образцы спекали в трубчатой печи с карбидкремниевыми нагревателями. Твердофазный синтез проходил в течении 5 часов при 1250°С и 1350°С. Внутренний диаметр печи равен 50 мм, длина изотермической зоны составляет 80 мм. Она оборудована высокоточным регулятором температуры. Спекаемые образцы помещали на платиновую подложку.

Уже спеченные таблетки измельчали до состояния однородного порошка для дальнейшего изучения структуры и морфологии химического состава на порошковом дифрактометре RigakuUltimaIV методом рентгеновского фазового анализа.

Для исследования химического образца применяли сканирующий микроскоп JEOLJSM7001F, оснащенный энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCAХ-max 80 (OxfrodInstruments).

Первая группа образцов была синтезирована при температуре 1250°С и исследована на структуру, морфологию химического состава и химический состав.

Рассмотрим образец 1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn)O<sub>(3-δ)</sub>, спеченный при T=1250°С.

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав образца 1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn) O<sub>(3-δ)</sub>, ат. %

О	Na	К	Fe	Sr	Mo	Sn	La	Ce
67,12	4,90	4,47	2,87	3,33	9,00	2,23	3,24	2,84
58,71	4,98	3,16	3,08	4,31	8,31	4,80	7,60	5,04
67,56	5,90	7,15	0,96	3,35	10,72	1,57	1,06	1,72
71,20	4,28	0,89	6,25	1,03	2,50	12,45	1,05	0,37
72,04	5,24	7,07	0,97	1,31	10,08	2,57	0,29	0,43
70,03	2,04	0,70	0,34	10,45	14,64	0,31	1,33	0,16
60,54	4,49	13,46	0,11	1,38	17,88	0,91	0,42	0,81
71,32	7,86	1,20	0,22	0,59	3,40	2,34	1,29	11,77
41,27	8,15	4,16	0,79	2,44	8,27	5,36	2,89	26,67

После анализа дифрактограммы была обнаружена фаза со структурой перовскита Sr(CeO<sub>3</sub>) и несколько второстепенных. При дальнейшем спекании при

$T=1350^{\circ}\text{C}$  возможно уменьшение второстепенных и выявления монофазной структуры.

Рассмотрим образец 2 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , спеченный при  $T=1250^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 6 – Химический состав образца 2 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si)  $\text{O}_{(3-\delta)}$ , ат. %

O	Na	Si	K	Fe	Sr	Mo	Sn	La	Ce
78,52	4,08	3,14	0,39	2,31	2,51	2,36	2,50	2,38	1,80
82,62	4,59	1,50	0,24	1,79	2,06	2,11	2,15	1,83	1,11
77,75	4,50	3,76	0,75	2,00	2,41	2,00	2,46	2,21	2,17
85,44	2,78	0,00	1,42	0,51	4,65	0,00	4,00	0,00	1,20
82,51	3,35	0,00	2,20	0,70	3,38	0,26	5,95	0,00	1,66
85,47	2,21	0,00	1,23	0,50	0,00	0,00	3,86	0,00	6,73
67,19	4,17	4,11	0,33	8,77	3,80	0,00	6,06	1,93	3,64
67,53	1,11	10,47	0,14	2,85	5,27	0,00	1,27	8,16	3,20
68,30	1,29	6,78	0,05	8,84	6,53	0,00	4,26	3,03	0,91

Из дифрактограммы видно выделение фазы со структурой перовскита  $\text{FeSiO}_3$ . При дальнейшем спекании при температурах выше  $1250^{\circ}\text{C}$  и исследовании на порошковом дифрактометре и сканирующем микроскопе, возможно уменьшение количества фаз и выявление монофазной структуры перовскита.

Рассмотрим образец 3 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si, Ga)  $\text{O}_{(3-\delta)}$ , при  $T=1250^{\circ}\text{C}$ .

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 6.

Таблица 7 – Химический состав образца 3 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si, Ga)  $\text{O}_{(3-\delta)}$ , ат. %

O	Na	Si	K	Fe	Ga	Sr	Mo	Sn	La	Ce	Ta
71,49	13,52	0,36	5,24	0,20	0,20	0,43	8,00	0,24	0,17	0,15	0,00
63,78	5,96	6,51	0,67	4,31	4,20	4,87	2,33	3,47	3,39	0,51	0,00
73,32	3,00	6,50	0,42	3,27	3,20	4,04	0,82	2,35	2,55	0,52	0,00
63,91	7,50	4,61	3,30	2,66	2,95	2,80	5,69	2,20	2,65	1,72	0,00

64,55	3,62	5,79	1,60	4,18	4,72	4,01	3,25	3,37	3,43	1,44	0,04
63,73	4,46	6,62	1,82	4,23	4,85	4,00	2,88	3,20	3,26	0,93	0,03
66,45	1,72	8,72	0,89	4,65	4,39	4,68	0,44	3,33	3,55	1,12	0,06
51,49	9,47	5,81	2,25	5,23	5,19	3,87	4,40	3,50	3,94	4,86	0,01
71,49	2,91	8,24	1,10	3,12	2,95	3,49	0,53	2,08	2,01	2,11	0,00

После анализа дифрактограммы структура перовскита не обнаружена, поэтому было решено проводить исследования при более высоких температурах.

Рассмотрим образец 4 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Si, Ge)O<sub>(3-δ)</sub>, спеченный при T=1250°С.

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 10.

Таблица 8 – Химический состав образца 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Si, Ge) O<sub>(3-δ)</sub>, ат. %

O	Na	Si	K	Fe	Ge	Sr	Mo	Sn	La	Ce
61,25	2,12	5,55	0,06	11,42	4,59	5,99	0,13	3,50	4,47	0,92
68,01	1,01	0,60	0,11	0,42	0,13	0,49	0,04	0,46	0,66	28,06
64,12	1,05	0,42	0,15	0,32	0,11	0,36	0,00	0,57	0,63	32,27
71,10	1,64	4,44	0,15	7,36	3,28	4,87	0,03	3,24	3,35	0,54
74,64	2,34	4,60	0,17	6,10	1,77	4,96	0,34	2,26	2,41	0,42
73,34	2,05	3,04	0,25	5,98	2,15	3,70	0,16	4,59	3,38	1,35
70,08	7,42	0,12	4,96	0,10	0,05	0,84	8,47	7,67	0,14	0,15
65,28	1,70	9,41	0,15	0,31	2,13	2,73	0,00	3,10	12,91	2,28
65,74	0,22	0,47	0,09	0,09	0,08	0,12	0,00	0,49	0,47	32,25

Из дифрактограммы образца 4 наблюдается выделение 2 фаз с перовскитной структурой FeSiO<sub>3</sub> и SrSiO<sub>3</sub>. При дальнейшем спекании при температурах выше 1250°С и исследовании на порошковом дифрактометре и сканирующем микроскопе, возможно уменьшение количества фаз и выявления монофазной структуры перовскита.

Следующая партия образцов 1.1-4.1 была синтезирована при 1350°С и также изучена на микроскопе и дифрактометре для выявления структуры перовскита.

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР					Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата						14

Рассмотрим образец 1.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn) O<sub>(3-δ)</sub>, при T=1350°С.

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 7.

Таблица 9 – Химический состав образца 1.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn) O<sub>(3-δ)</sub>, ат. %

О	Na	K	Fe	Sr	Mo	Sn	La	Ce
69,50	4,82	1,28	1,32	0,67	2,70	6,49	9,60	3,62
64,96	4,43	4,72	4,65	0,40	6,87	6,89	4,07	3,01
67,47	2,58	1,96	1,44	0,79	3,44	3,94	14,48	3,89
78,02	0,70	0,08	0,64	1,38	0,00	10,54	4,40	4,24
77,07	0,61	0,09	0,71	1,45	0,07	10,95	4,68	4,38
46,13	0,87	0,74	2,38	1,11	0,16	26,83	10,83	10,95
69,63	0,99	0,47	1,70	0,97	0,22	14,62	5,98	5,44
78,47	0,71	0,13	0,45	1,74	0,27	10,02	4,29	3,93
68,23	0,74	0,16	0,81	2,00	0,32	15,13	6,30	6,30
65,39	1,32	0,44	0,79	2,44	1,15	14,65	7,02	6,80
72,50	0,54	0,13	0,61	1,78	0,14	13,29	5,88	5,12

После анализа дифрактограммы, структура перовскита не обнаружена, дальнейшие исследования при более высоких температурах было решено, не проводить, так как образец начинал плавиться.

Рассмотрим образец 2.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si) O<sub>(3-δ)</sub>, при T=1350°С.

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 8.

Таблица 10 – Химический состав образца 2.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si)O<sub>(3-δ)</sub>, ат. %

О	Na	Si	K	Fe	Sr	Mo	Sn	La	Ce
78,52	4,08	3,14	0,39	2,31	2,51	2,36	2,50	2,38	1,80
82,62	4,59	1,50	0,24	1,79	2,06	2,11	2,15	1,83	1,11
77,75	4,50	3,76	0,75	2,00	2,41	2,00	2,46	2,21	2,17
85,44	2,78	0,00	1,42	0,51	4,65	0,00	4,00	0,00	1,20
82,51	3,35	0,00	2,20	0,70	3,38	0,26	5,95	0,00	1,66
85,47	2,21	0,00	1,23	0,50	0,00	0,00	3,86	0,00	6,73
67,19	4,17	4,11	0,33	8,77	3,80	0,00	6,06	1,93	3,64
67,53	1,11	10,47	0,14	2,85	5,27	0,00	1,27	8,16	3,20
68,30	1,29	6,78	0,05	8,84	6,53	0,00	4,26	3,03	0,91

После анализа дифрактограммы перовскитная фаза не обнаружена. При дальнейшем исследовании и смешении нового состава, при спекании, используя температуры ниже 1350°С, возможно выявление монофазы, с необходимой перовскитной структурой.

Рассмотрим образец 3.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si, Ga)O<sub>(3-δ)</sub>, спеченный при T=1350°С.

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 9.

Таблица 12 – Химический состав образца 3.1 (Sr, Ce, La, Na, K) (Fe, Mo, Sn, Si, Ga) O<sub>(3-δ)</sub>, ат.%

O	Na	Si	K	Fe	Ga	Sr	Mo	Sn	La	Ce
76,27	0,00	5,28	0,10	3,35	3,34	5,57	0,00	3,03	2,56	0,50
73,04	1,80	0,29	0,62	0,11	0,47	0,21	1,37	0,17	0,44	21,47
74,95	0,00	5,35	0,08	4,04	3,42	5,73	0,00	3,12	2,82	0,49
70,93	0,77	1,02	0,57	0,45	0,59	0,87	0,65	0,37	0,64	23,13
72,38	2,64	1,38	0,48	1,66	1,06	1,26	0,87	16,72	0,80	0,75
76,04	2,97	2,95	0,58	3,42	3,54	2,38	1,21	3,14	1,56	2,21
27,39	0,60	1,36	0,82	12,52	6,58	0,90	0,51	24,07	15,17	10,07
77,25	3,19	2,61	1,44	2,71	2,67	1,96	1,85	3,56	1,50	1,27
65,17	0,16	6,39	0,28	8,94	3,32	6,41	0,00	3,87	4,84	0,62
75,51	0,00	5,26	0,17	3,86	3,36	5,62	0,00	3,02	2,71	0,49
71,56	0,00	5,76	0,11	4,24	4,47	6,22	0,00	3,63	3,31	0,68

После анализа дифрактограммы фазы со структурой перовскита не обнаружено.

Рассмотрим образец 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Si, Ge)O<sub>(3-δ)</sub>, при T=1350°С.

Рисунок 2.31 – Фотография образца 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Si, Ge)O<sub>(3-δ)</sub>, при увеличении x5000

На сканирующем микроскопе были сняты спектры, в которых был определен химический состав, представленный в таблице 10.

Таблица 13 – Химический состав образца 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Si, Ge)O<sub>(3-δ)</sub>, ат.%

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

O	Na	Si	K	Fe	Ge	Sr	Mo	Sn	La	Ce
61,25	2,12	5,55	0,06	11,42	4,59	5,99	0,13	3,50	4,47	0,92
68,01	1,01	0,60	0,11	0,42	0,13	0,49	0,04	0,46	0,66	28,06
64,12	1,05	0,42	0,15	0,32	0,11	0,36	0,00	0,57	0,63	32,27
71,10	1,64	4,44	0,15	7,36	3,28	4,87	0,03	3,24	3,35	0,54
74,64	2,34	4,60	0,17	6,10	1,77	4,96	0,34	2,26	2,41	0,42
73,34	2,05	3,04	0,25	5,98	2,15	3,70	0,16	4,59	3,38	1,35
70,08	7,42	0,12	4,96	0,10	0,05	0,84	8,47	7,67	0,14	0,15
65,28	1,70	9,41	0,15	0,31	2,13	2,73	0,00	3,10	12,91	2,28
65,74	0,22	0,47	0,09	0,09	0,08	0,12	0,00	0,49	0,47	32,25

После анализа дифрактограммы была обнаружена структура перовскита  $\text{GeSrO}_3$ , при дальнейшем исследовании и спекании ниже  $T=1350^\circ\text{C}$ , возможно уменьшение количества второстепенных фаз и выявление монофазной структуры перовскита.

					<i>22.03.01.306.00 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		17



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной выпускной квалификационной работе были подготовлены и синтезированы образцы заданных составов и исследованных посредством научно исследовательского оборудования и специализированных программных комплексов.

Исследования морфологии химического состава и выполнение рентгенофазового анализа образцов, полученных при температурах  $T=1250^{\circ}\text{C}$  (1-4) и  $T=1350^{\circ}\text{C}$  (1.1-4.1) 1 и 1.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , 2 и 2.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , 3 и 3.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si, Ga) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , 4 и 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si, Ge) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , полученный состав был уточнен с целью получения кристаллов в составе которых должна присутствовать лишь одна фаза. Произведенные по результатам уточнения химического состава образцы не оправдали ожиданий. В результате рентгенофазового анализа образцов 1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , 2 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , 4 и 4.1 (Sr, Ce, La, Na, K)(Fe, Mo, Sn, Si, Ge) $\text{O}_{(3-\delta)}$ , с различным по содержанию элементов. Обнаружено, что полученные образцы обладают фазой со структурой перовскита, но не являются монофазными, и на данный момент получить их не удалось.

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		39

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Helmolt, R. Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films / R. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71, – P. 2331-2333.
2. Goodenough, J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites / J.B. Goodenough // *Rep. Prog. Phys.* – 2004. – V. 67, – P. 1915-1993.
3. Pena, M.A. Chemical structures and performance of perovskite oxides / M.A. Pena, J.L.G. Fierro // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101, – P. 1981-2017.
4. Sunarso, J. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic–based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra et al. // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 320. – P. 13-41.
5. Iwahara, H. Prospect of hydrogen technology using proton–conducting ceramics / H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 168. – P. 299- 310.
6. Minh, N.Q. Ceramic fuel cells / N.Q. Minh // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – V. 76, – P. 563–588
7. Steele, B.C.H. Materials for fuel–cell technologies / B.C.H. Steele, A. Heinzel // *Nature.* – 2001. – V. 414, – P. 345-352.
8. The Structure and Properties of High-entropy Alloys and Nitride Coatings Based on Them / A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev // *Russian Chemical Reviews.* – 2014. – vol. 83, is. 11. – P. 1027-1061. DOI: 10.1070/rcr4407
9. Sarkar, A. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides / A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang et al. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2018. – vol. 38, is. 5. – P. 2318-2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058
10. Jiang, S. A new class of high-entropy perovskite oxides / S. Jiang, T. Hu, J. Gild et al. // *Scripta Materialia.* – 2018. – V. 142. – P. 116-120, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.

					22.03.01.306.00 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		40

11. Sharma, Y. Single-crystal high entropy perovskite oxide epitaxial films / Y. Sharma, B.L. Musico, X. Gao et al. // *Physical Review Materials*. – 2018. – V. 2, is. 6. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.060404
12. Дашкина, З.С. Синтез, строение и физико-химические свойства соединений со структурой перовскита на основе урана и двухвалентных элементов дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / З.С. Дашкина. – Нижний Новгород, 2010. – 24 с.
13. Александров, К. С. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХЗ. / К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. – Новосибирск: Наука, 1981. – 266 с.
14. Glaser, A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites / A.M. Glaser // *Acta Cryst.* – 1972. – V. B28, – P. 3384-3392
15. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites / A.M. Glazer // *Acta Cryst.* – 1975. – V. 31A, № 11. – P. 3384-3392
16. Glazer, A. M. Simple ways of determining perovskite structures / A.M. Glazer // *Acta Cryst.* – 1975. – V.31A, № 6. – P. 756-762.
17. O’Keeffe, M. Some Structures Topologically Related to Cubic Perovskite (E21), ReO<sub>3</sub> (DO9) and Cu<sub>3</sub>Au (L12) / M. O’Keeffe, B.J. Hyde // *Acta Cryst.* – 1977. – B33, – P. 3802-3813.
18. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е.Г. Фесенко. – Москва: Изд-во Атомиздат М Наука, 1972. – 248 с.
19. Воронов, В.Н. Ионная подвижность и свойства соединений АВХЗ типа перовскита / В.Н. Воронов. – Красноярск: Изд-во Институт физики СО РАН, 2006 – 64 с.
20. Элементы структурной неорганической химии: учебно-методическое пособие для студентов 1-ого курса сост. М.Г. Розова, Р.В. Шпанченко. – Москва: Изд. МГУ, 2001. – 23 с.

					<i>22.03.01.306.00 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		41

21. Babel, D. Structure and bonding Structural Chemistry of Octahedral Fluorocomplexes of the Transition Elements / D. Babel // Berlin-Heidelberg-New York: SpringerVerlag – 1967. – V. 3, – P. 1-87
22. Babel, D. Tressaud A. Crystal Chemistry of Fluorides Inorganic Solid Fluorides. / D. Babel, A. Tressaud // London: Academic Press – 1985. – P. 77-203.
23. Егорова, Ю.В. Оксиды со структурой перовскита со смешанным электронно-ионным типом проводимости при варьировании их химического состава: характеристика методами рентгеновской спектроскопии дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук / Ю.В. Егорова. – Санкт-Петербург, – 2016. – 150 с.
24. Galasso, F. Structure, properties and preparation of perovskite-type oxides / F. Galasso // Pergamon Press – 1968.
25. Pena M. Chemical structures and performances of perovskite oxides / M. Pena, J.L.G. Fierro // Chem. Rev. – 2001. – V. 101, – P. 1981-2017.
26. Helmolt, R. Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films / R. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al. // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 71, – P. 2331-2333.
27. Baran, E.J. Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials / E.J. Baran // Cat.Today. – 1990. – V.8, – P.133-151
28. Miller, J.B. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method / J.B. Miller, E.I. Ko // Cat. Today. – 1997. – V.35, -P.269-292

					<i>22.03.01.306.00 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		42