Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Беленькая Ирина Викторовна

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \leq x \leq 0.1$) ПЕРОВСКИТАХ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Немудрый Александр Петрович

Новосибирск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. Литературный обзор 11

1.1. Структура перовскитоподобных оксидов 11

1.2. Строение и свойства перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция 17

1.2.1. Структура и фазовые превращения в $SrFeO_{3-\delta}$ и $SrCoO_{3-\delta}$ 17

1.2.2. Кобальтит стронция, допированный железом $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 21

1.2.3. Высокотемпературное строение перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция 25

1.2.4. Транспортные свойства перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция 29

1.3. Фазовые превращения в ферроиках на основе перовскитоподобных оксидов 34

1.3.1. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках 36

1.3.2. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических релаксорах 39

1.3.3. Фазовые переходы в сегнетоэластиках 48

1.4. Влияние доменной структуры на функциональные свойства перовскитоподобных оксидов 52

Глава 2. Объекты и методы исследования 58

2.1. Методы синтеза перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) 58

2.2. Определение содержания кислорода в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) 59

2.3. Электрохимические методики исследования нестехиометрических перовскитов со смешанной проводимостью при комнатной температуре 60

2.4. Рентгеновский анализ 62

2.4.1. Определение параметров микроструктуры 62

2.4.2. Высокотемпературные дифракционные исследования 64

2.4.3. Моделирование дифракционных картин 65

2.5. Мессбауэровская спектроскопия 66

2.6. Просвечивающая электронная микроскопия 66

2.7. Получение фазовых диаграмм “3-δ-T-pO_2” 66

Глава 3. Доменная структура и фазовые превращения браунмиллерита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ 69

3.1. Исследование доменной структуры браунмиллерита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ 69

3.1.1. Теоретическое рассмотрение 69

3.1.2. Электронно-микроскопическое исследование 72

3.1.3. Переориентация доменов под действием механической нагрузки 78

3.2. Высокотемпературное дифракционное исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ 80

Глава 4. Влияние допирования высокозарядными ионами на строение и фазовые превращения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.1$) 89

4.1. Фазовые диаграммы $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02, 0.05) 89

4.2. Высокотемпературное исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.1$) 91

4.3. *In situ* высокотемпературная Мессбауэровская спектроскопия высокотемпературной фазы $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$ 100

4.4. Исследование микроструктуры и строения низкотемпературных фаз $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.1$) 102

4.5. Классификация СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Nb, Ta; $0\leq x\leq0.1$) как сегнетоэластиков 109

Глава 5. Влияние кислородной нестехиометрии на микроструктуру и строение $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5\pm y}$ (x=0, 0.05) 114

5.1. Строение нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ ($0\leq x\leq0.1$) с кислородной стехиометрией $3-\delta>2.5+x$ 114

5. 2. Строение нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.05) с кислородной стехиометрией $3-\delta<2.5+x$ 126

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 132

ВЫВОДЫ 135

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 137

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита ABO_3 обладают широким спектром уникальных физических и химических свойств, что делает их объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Одним из таких свойств нестехиометрических перовскитов является смешанная кислород-электронная проводимость (СКЭП). Перовскитоподобные СКЭП оксиды привлекают возможностью их использования в качестве кислород проницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердотельных топливных элементов и т. д. [1-3]. Кислородный обмен в СКЭП оксидах со скоростями, приемлемыми для практического использования, может быть достигнут при температурах выше 600 °C. Однако в некоторых случаях это из недостатка превращается в достоинство: например, сепарация кислорода из воздуха с помощью ион-транспортных мембран встраивается в высокотемпературные процессы парциального окисления углеводородов [4], димеризации метана [5] и эффективного сжигания топлива [6].

Среди СКЭП перовскитоподобных оксидов наиболее высокими транспортными характеристиками, как при высоких, так и при низких температурах, обладают соединения на основе $SrCoO_{3-\delta}$ и $SrFeO_{3-\delta}$ [7-11]. При этом $SrCoO_{3-\delta}$ обладает более высокой смешанной проводимостью, в то время как $SrFeO_{3-\delta}$ является более стабильным при низких парциальных давлениях кислорода. Компромисс был найден в составе $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) и его производном $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), которые являются рекордсменами в кислородной проницаемости [2, 12].

Возможность использования СКЭП перовскитов в различных технологических процессах вызывает необходимость целенаправленного регулирования их функциональных свойств, в том числе, увеличения стабильности в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода (pO_2) и содержащей CO_2, подавление фазовых превращений («перовскит-браунмиллерит» в SCF и «кубический-гексагональный» перовскит в BSCF), которые разрушают материалы в рабочих условиях и снижают кислородные потоки. Стандартным способом модифицирования свойств твердых тел является допирование – изоморфное замещение структурообразующих ионов. В литературе известно много попыток модифицировать свойства ферритов/кобальтитов стронция $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ путем частичного замещения

ионов в A- и B-катионных подрешетках [13-16]. Так, введение в структуру $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ионов со степенью окисления B^{3+} (Al, Ga, In) и B^{4+} (Ti, Zr) позволяет увеличить стабильность материалов и подавить расширение кристаллической решетки при изменении кислородной стехиометрии, но при этом происходит падение кислородной проводимости в результате взаимодействия ионов допанта с подвижными дефектами.

В лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН впервые была предложена новая стратегия по регулированию функциональных свойств СКЭП оксидов путем их допирования высоко-зарядными катионами B^{5+} (Nb, Ta) и B^{6+} (Mo, W) [17-20]. Новая стратегия позволила не только увеличить химическую стабильность допированных материалов при пониженном парциальном давлении кислорода и в присутствии углекислого газа, подавить фазовые переходы «перовскит-браунмиллерит» в SCF и «кубический-гексагональный» перовскит в BSCF, но и увеличить значения кислородной проводимости и кислородных потоков. В последнее время допирование SCF и BSCF перовскитов катионами B^{5+} (Nb, Ta) и B^{6+} (Mo, W) стало активно использоваться как российскими, так и зарубежными исследователями [21-23], однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии допантов на их функциональные свойства.

На наш взгляд, для более глубокого понимания механизма влияния на функциональные свойства СКЭП оксидов допирования B^{5+} и B^{6+} катионами необходимо принять во внимание тот факт, что перовскиты со смешанной проводимостью могут относиться к классу сегнетоэластиков, а Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) являются сегнетоактивными катионами.

В рамках данного подхода интерес представляет изучение фазового превращения «перовскит–браунмиллерит», которое обладает формальными признаками сегнетоэластичного фазового перехода: изменение точечной группы симметрии и формирование специфичной микроструктуры. Очевидно, что введение в структуру СКЭП оксидов высокозарядных сегнетоактивных катионов может оказать влияние на характер фазовых превращений и микроструктуру допированных материалов и, тем самым, повлиять на их термомеханические и транспортные свойства.

Подход к СКЭП оксидам как сегнетоэластикам позволяет воспользоваться моделями и представлениями о динамическом и статическом наноструктурировании, развитыми для родственного класса соединений – сегнетоэлектриков, что открывает новые возможности для более глубокого понимания природы их высокой кислородной подвижности, как при высоких, так и при низких температурах.

Целью работы является исследование фазовых превращений и строения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \leq x \leq 0.1$) перовскитов со смешанной кислород-электронной проводимостью для развития представлений о СКЭП оксидах как о сегнетоэластиках и создания научных основ для целенаправленного регулирования их функциональных свойств путем допирования сегнетоактивными катионами.

Для этого были поставлены следующие **задачи**:

1. микроскопическое исследование и теоретический анализ доменной структуры в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, а также исследование ее поведения под действием механической нагрузки с целью установления сегнетоэластичной природы фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;
2. исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$;
3. получение фазовых диаграмм для нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$);
4. изучение влияния композиционного беспорядка, создаваемого путем допирования $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ сегнетоактивными высокозарядными катионами Nb/Ta(V), на динамику сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;
5. исследование строения высоко- и низкотемпературных фаз в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) в зависимости от концентрации высокозарядных допантов и кислородной стехиометрии.

Научная новизна работы:

С помощью теоретико-группового анализа и микроструктурных исследований ориентации доменов, а также исследования поведения доменной структуры под действием механической нагрузки впервые показано, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в перовскитоподобном оксиде $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ со смешанной кислород-электронной проводимостью является сегнетоэластичным.

Впервые для состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ исследована динамика фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в изостехиометрическом режиме. Обнаружено, что фазовый переход протекает с образованием промежуточной тетрагональной фазы T, ранее неизвестной в литературе.

Впервые получены детальные фазовые диаграммы “3-δ-pO_2-T” для соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02; 0.05), что позволило изучить влияние сегнетоактивных допантов на фазовое превращение «перовскит-браунмиллерит». Показано, что введение зарядового и композиционного беспорядка в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ сопровождается снижением температуры фазового перехода и уменьшением тетрагональных и ромбических искажений в тетрагональной фазе T и в браунмиллерите, что приводит размытию фазового перехода «перовскит-браунмиллерит».

С помощью *in situ* Мессбауэровской спектроскопии впервые изучено строение высокотемпературной кубической фазы перовскита в $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$. Показано, что в высокотемпературной фазе ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении в соотношении 1:1, что характерно для структуры браунмиллерита. На основании полученных и литературных данных высказана гипотеза о том, что высокотемпературная кубическая фаза перовскита вблизи фазового перехода находится в эргодическом состоянии: состоит из динамических наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита.

Впервые показано, что введение композиционного беспорядка, как при допировании высокозарядными катионами Nb/Ta(V), так и при отклонении кислородной стехиометрии от значения 3-δ=2.5, сопровождается формированием 90° наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита в низкотемпературной фазе нестехиометрических СКЭП оксидов состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0\leq x\leq 0.1$).

Впервые проведен сравнительный анализ структурно-фазового поведения СКЭП оксидов с сегнетоэлектрическими релаксорами. По аналогии с сегнетоэлектриками предложена классификация СКЭП сегнетоэластиков: стехиометрический оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.8}O_{2.5}$ может быть отнесен к классическим сегнетоэластикам, в то время как перовскиты с высокой степенью беспорядка ($0.05<x\leq 0.1$ и при значительном отклонении кислородной стехиометрии (3-δ) от 2.5) относятся к сегнетоэластичным релаксорам.

На защиту выносятся:

1. Сегнетоэластичный характер фазового превращения «перовскит-браунмиллерит» в нестехиометрическом перовските $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ перовските со смешанной кислород-электронной проводимостью.

2. Результаты исследования динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в СКЭП оксиде $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ в изостехиометрическом режиме.

3. Влияние композиционного и зарядового беспорядка, создаваемого как допированием высокозарядными катионами Nb/Ta(V), так и кислородной нестехиометрией, на фазовый переход «перовскит-браунмиллерит», а также строение низко- и высокотемпературных фаз в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) СКЭП перовскитах.

Практическая значимость работы:

1. Получены детальные фазовые диаграммы “3-δ – pO_2 – T” для оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02; 0.05) со смешанной кислород-электронной проводимостью, что необходимо при практическом использовании функциональных материалов на основе этих соединений.

2. Разработаны научные основы стратегии по регулированию функциональных свойств СКЭП оксидов путем допирования высокозарядными катионами.

3. Показано, что нестехиометрический СКЭП оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ обладает сегентоэластичными свойствами, что открывает возможность использования материалов на его основе в принципиально новых типах устройств.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: 48-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2010); The 12th NYM Meeting “Network Young Membranes” (Lappeenranta, Finland, 2010); 49-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2011); 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Saint-Petersburg, 2011); 18th International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 2011); 50-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2012); Международной молодежной конференции

“Функциональные материалы в катализе и энергетике” (Новосибирск, 2012); 1-ом Байкальском материаловедческом форуме (Улан-Удэ, 2012); 51-ой Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2013); IV International Conference “Fundumental Bases of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, 2013); Школе-конференции молодых ученых “Неорганические соединения и функциональные материалы” (Новосибирск, 2013); 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Porto, Portugal, 2013); 2-ая Всероссийская научная конференция “Методы исследования состава и структуры функциональных материалов” (Новосибирск, 2013); XII International Conference on Nanostructured Materials (Moscow, 2014); 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (Saint-Petersburg, 2014).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории химического материаловедения в рамках плана НИР ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№13-03-00737, №14-03-31240), Интеграционной программы Сибирского отделения РАН (проект №104), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 24.47 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»), молодежного Лаврентьевского проекта СО РАН.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез исследуемых образцов, аттестация образцов с помощью метода йодометрического титрования, все дифракционные исследования и их обработка, обработка данных электронной микроскопии высокого разрешения, электрохимическое окисление исследуемых образцов и обработка кривых электрохимического окисления. Автор принимал непосредственное участие в обработке мессбауровских спектров, а также в разработке моделей наноструктурирования, объясняющих дифракционные особенности. Автору принадлежит обобщение полученных результатов, выявление закономерностей и формулировка основных выводов. Получение фазовых диаграмм “З-δ-pO_2-T” осуществлялось совместно с к.х.н. И.А. Старковым. Съемка образцов методом электронной микроскопии высокого разрешения проводилась сотрудниками ИК СО РАН А.В. Ищенко и Е.Ю. Герасимовым, а также сотрудником ИФП СО РАН

А.К. Гутаковским, методом Мессбауэровской спектроскопии – сотрудником ИХТТМ СО РАН С.А. Петровым. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе, 3 статьи в рецензируемых изданиях и 15 тезисов докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 150 страницах и содержит 73 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 147 ссылок.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Немудрому А.П. за руководство, помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении полученных результатов, а также к.х.н. Матвиенко А.А. и к.х.н. Чижику С.А. Автор признателен сотрудникам лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН Савинской А.О., Бычкову С.Ф., Старкову И.А., Попову М.П. и Артимоновой Е.В. за помощь и поддержку.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Структура перовскитоподобных оксидов

Минерал перовскит был открыт в 1839 году на Урале Густавом Розе и получил свое название в честь известного русского минеролога Л. А. Перовского. Изначально название “перовскит” использовалось для описания минерала $CaTiO_3$, однако в настоящее время перовскиты включают в себя обширный класс соединений с общей формулой ABX_3. Способность структуры перовскита адаптироваться под различные комбинации химических элементов приводит к большому многообразию перовскитоподобных соединений с различными физическими и химическими свойствами. Среди перовскитов большую группу представляют сложные оксиды, общая формула которых ABO_3. Соединения из этой группы обладают свойствами ферроиков/мультиферроиков (ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность) [24, 25], необычными транспортными свойствами (ионная и протонная проводимость [26], высокотемпературная сверхпроводимость [27]), а также каталитической активностью [28]. Перовскитоподобные оксиды находят широкое применение при разработке современных электронных и сенсорных устройств, топливных элементов, преобразующих химическую энергию в электрическую, мембранных технологий сепарации кислорода из атмосферного воздуха и т. д. [1, 12].

Идеальная неискаженная кубическая ячейка перовскита изображена на рис. 1. В элементарной ячейке перовскита катионы B^{4+} расположены в узлах ячейки (0 0 0), большеразмерные катионы A^{2+} – в центре куба (½ ½ ½) и анионы O^{2-} – в центре граней (½ ½ 0,½ 0 ½, 0 ½ ½). В идеальной неискаженной структуре перовскита катионы A^{2+} обычно больше по размерам, чем катионы B^{4+}, и примерно совпадают по размерам с анионами O^{2-}. На каждый куб приходится одна формульная единица перовскита, и структура перовскита обладает симметрией простой кубической решётки с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Структуру перовскита удобно изображать в полиэдрах: трехмерный каркас октаэдров, образованных анионами O^{2-} и соединяющихся между собой по всем своим вершинам, при этом B-катионы занимают окта-пустоты, а A-катионы размещены в пространстве между октаэдрами (рис. 1).

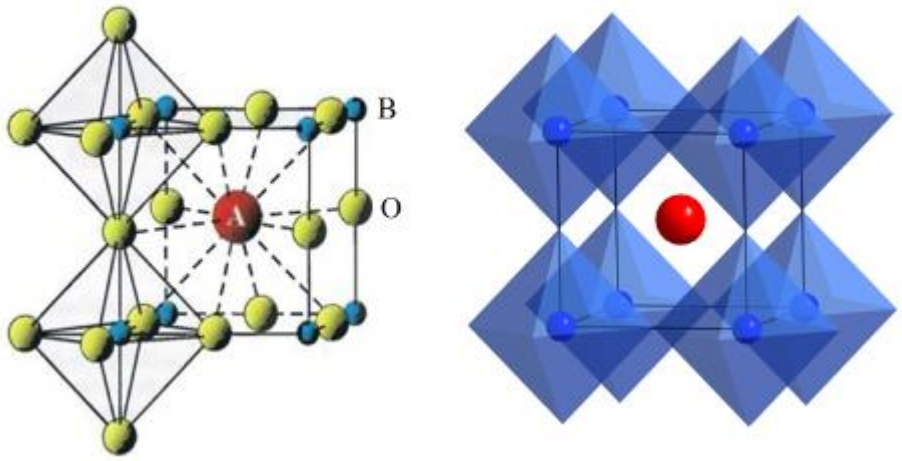

Рис. 1. Структура кубического перовскита.

С точки зрения плотнейших упаковок структуру перовскита можно представить следующим образом. Поскольку А-катионы и О-анионы близки по размерам, структура перовскита может быть представлена как упаковка слоев AO_3, где октаэдрические пустоты между слоями (частично или полностью) заполнены В-катионами. В зависимости от способа наложения слоев AO_3 различают два типа перовскитов: кубические (abcabc …) и гексагональные (abab...). Кубическая плотнейшая упаковка образуется О-анионами, в которой ¼ анионов заменена А-катионами. В пределах этой плотнейшей упаковки четверть октаэдрических пустот между слоями занимают В-катионы.

Описанная структура характерна для очень большого класса соединений с формулой ABO_3. Она встречается в тех случаях, когда размеры катиона В позволяют ему разместиться в октаэдрах из ионов кислорода, а большой катион А по своим размерам близок к ионам кислорода. В качестве А и В катионов могут выступать ионы металлов, которые удовлетворяют условию электронейтральности и определенным стерическим соотношениям. Так, при оценке устойчивости структуры удобно использовать фактор толерантности (фактор Гольдшмидта) [29], который рассчитывается по формуле:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}\left(R_B + R_O\right)} \qquad (1.1)$$

где R_A, R_B, R_O, - радиусы ионов А, В, О с учетом их координации. Для перовскитоподобных оксидов предельные значения t оцениваются как $0.8 \leq t \leq 1.02$.

Если фактор толерантности t выходит за эти пределы, то кубическая структура перовскита, как правило, не образуется.

К структурному типу перовскита также принято относить соединения, испытывающие малые структурные искажения разных типов: помимо кубических известны тетрагональные, гексагональные, ромбические, моноклинные фазы оксидов со структурой перовскита. В таких соединениях должны сохраняться основные признаки правильной структуры, к которым относиться в первую очередь наличие трехмерного каркаса BO_6 октаэдров, связанных вершинами [30]. Искажения самих октаэдров или их взаимного расположения в каркасе должны быть невелики. 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 [001], [110], [111]. 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 [30, 31]. К сегнетоактивным ионам относят ионы переходных металлов с незаполненными d-оболочками (Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}). 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. 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 B-катиона могут присутствовать переходные металлы, изменяющие свою степень окисления, то для таких перовскитоподобных оксидов характерно существенное отклонение от кислородной стехиометрии $ABO_{3-\delta}$. Систематизация кислород-дефицитных структур частично приведена в обзоре [32] и монографиях [30, 33] 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. Различные комбинации взаимного расположения BO_6 октаэдров, BO_5 пентаэдров, BO_4 плоских квадратов и тетраэдров, образующихся в результате упорядочения кислородных вакансий, обеспечивают большое многообразие кислород-дефицитных перовскитоподобных структур. Так, например, соединения $LaNiO_{2.5}$, $CaMnO_{2.5}$, $Ca(Fe,Al)O_{2.5}$ с одинаковой кислородной стехиометрией имеют различные структуры: структура типа $CaMnO_{2.5}$ состоит из связанных в каркас пирамид, а в структуре $La_2Ni_2O_5$ плоскости из октаэдров чередуются с плоскостями рядов NiO_4 (рис. 2) [34, 35]. Среди подобных структур нередко встречаются ротационные искажения с понижением симметрии от тетрагональной до ромбической или моноклинной.

Перовскитоподобные кислород-дефицитные соединения удобно описывать общей формулой $A_nB_nO_{3n-1}$. Перовскит и браунмиллерит представляют собой два крайних случая перовскитоподобных оксидов с общей формулой $A_nB_nO_{3n-1}$ ($n=\infty$ 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. Кислородные вакансии упорядочиваются в ряды вдоль $[101]_p$ направления (индекс p относится к кубической перовскитной ячейке) в каждой второй плоскости октаэдров $(010)_p$. При рассмотрении структуры перовскита с точки зрения плотнейших упаковок такое упорядочение вакансий приводит к формированию вакансионных каналов (рис. 3). В виде полиэдров структуру браунмиллерита можно представить как последовательность чередующихся BO_6 октаэдров и BO_4 тетраэдров вдоль направления $[010]_p$ (рис. 3). Параметры

элементарных ячеек структуры перовскита и браунмиллерита связаны соотношением: a_{BM}~$\sqrt{2}a_p$, b_{BM}~$4a_p$, c_{BM}~$\sqrt{2}a_p$ (рис. 4).

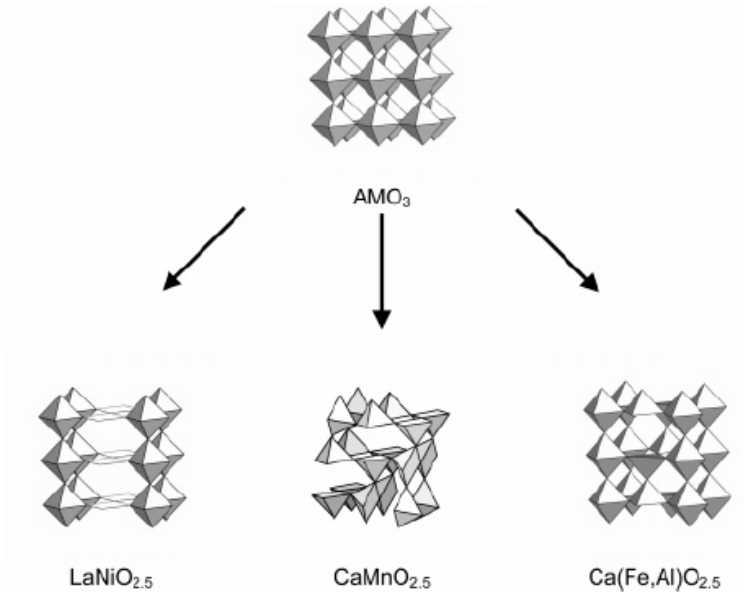

Рис. 2. Анион-дефицитные структуры с различным упорядочением кислородных вакансий.

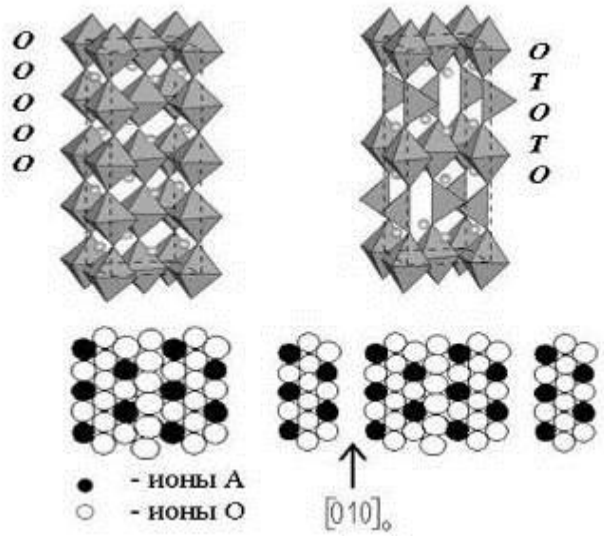

Рис. 3. Изображение структуры перовскита (слева) и браунмиллерита (справа) в виде полиэдров и плотнейшей упаковки слоев AO_3.

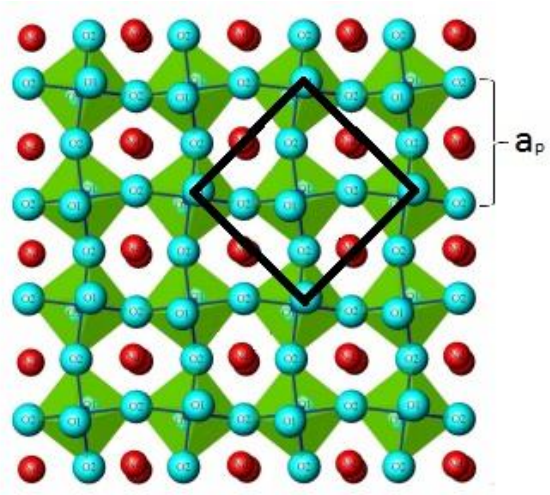

Рис. 4. Выбор элементарной ячейки браунмиллерита на основе структуры перовскита в проекции $[010]_{BM}$.

Особенностью структуры браунмиллерита является формирование тетраэдрических цепей с различной конфигурацией [36]. Существование различных конфигураций обусловлено смещением B-катионов и оксид ионов из их идеальных позиций в кубической перовскитной структуре. Различное упорядочение тетраэдрических цепей приводит к различным пространственным группам симметрии: Imma, Ibm2 и Pnma (рис. 5). Пространственная группа Ibm2 описывает структуру только с одним типом цепей (левых или правых), в структуре Pnma слои левых (L) цепей чередуются со слоями правых (R) цепей вдоль направления $[010]_{BM}$. Для пространственной группы Imma характерно статистическое расположение левых и правых цепей, что может быть связано с наличием доменов I2mb и Pnma. Однако левые и правые тетраэдрические цепи могут быть упорядочены не только в отдельных слоях вдоль оси b, но и внутри одного слоя, формируя упорядоченную последовательность вдоль оси c [36-39]. В работе [40] было показано, что наличие кислородных вакансий или примесных катионов в B-позиции с координацией, отличной от тетраэдрической, может приводить к обрыву бесконечных цепей одного типа и формированию в этом же направлении цепей другого типа. Более того, подобные дефекты могут приводить не только к изменению типа цепей, но и к смене направления тетраэдрических цепей поворотом на 90° внутри одного тетраэдрического слоя, образуя локально упорядоченные области и плоскости двойникования.

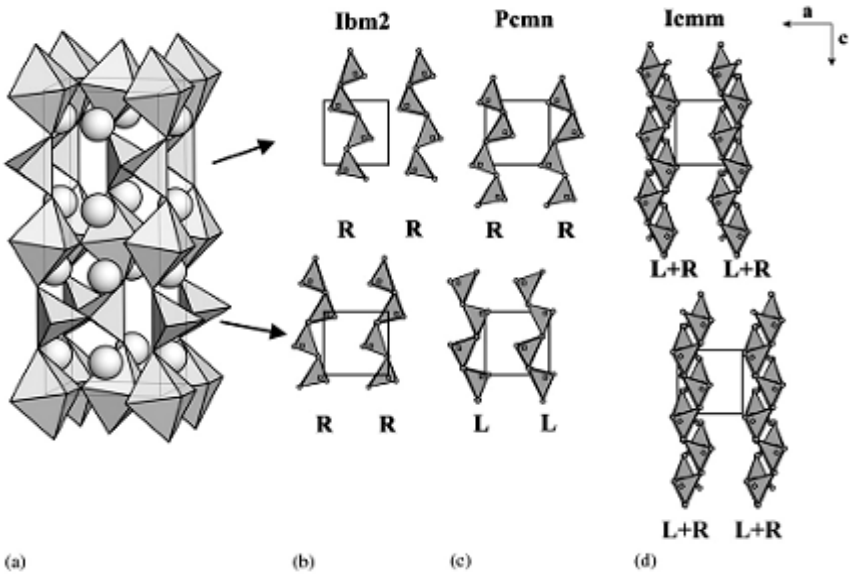

Рис. 5. Кристаллическая структура браунмиллерита с пространственной группой Ibm2 (a) с соответствующей ориентацией тетраэдрических цепей в структуре (b). Для сравнения приведена ориентация тетра-цепей в пространственных группах: Pcnm (c) и Icmm (d) [36].

Таким образом, многочисленность нестехиометрических перовскитоподобных оксидов определяется разнообразием структур, образованных искажениями идеальной перовскитной структуры и различными типами стыковки структурных единиц (октаэдров, тетраэдров, пирамид и т.д.). При этом физико-химические свойства и способы организации структуры напрямую зависят от природы образующих структуру ионов.

1.2. Строение и свойства перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция

1.2.1. Структура и фазовые превращения в $SrFeO_{3-\delta}$ и $SrCoO_{3-\delta}$

Ферриты $SrFeO_{3-\delta}$ и кобальтиты $SrCoO_{3-\delta}$ стронция со структурой перовскита характеризуется широкой областью кислородной нестехиометрии δ, которая является функцией парциального давления кислорода (pO_2) и температуры. Так, с помощью термической обработки в атмосферах с различным pO_2 возможно получение ферритов $SrFeO_{3-\delta}$ с кислородной стехиометрией в интервале $2.5 \leq 3-\delta \leq 3$, характеризующихся различным строением. Для $SrCoO_{3-\delta}$ характерна вариация кислородной стехиометрии в более широком интервале $2.29 < 3-\delta < 3$ [41, 42],

поскольку с уменьшением парциального давления кислорода степень окисления ионов кобальта не остается в степени 3+, в отличие от ионов Fe^{3+}, а продолжает уменьшаться до 2+ [43].

В зависимости от кислородной стехиометрии в ферритах и кобальтитах стронция формируются вакансионно-упорядоченные фазы $Sr_n(Co/Fe)_nO_{3n-1}$ с содержанием кислорода (3n-1)/n кислородных атомов на формульную единицу и с различной структурой [10, 11, 44-47]. Так кубический перовскит $Sr(Co/Fe)O_{3.00}$ (δ=0) является крайним членом ряда вакансионно-упорядоченных фаз с n=∞. Членом ряда с n=2 является фаза со структурой браунмиллерита $Sr(Co/Fe)O_{2.50}$ (δ=0.5). В промежуточной области кислородной стехиометрии образуются фазы с n=4 и n=8 с ромбической ($2.78 \leq 3-\delta \leq 2.73$) и тетрагональной ($2.78 \leq 3-\delta \leq 2.86$) перовскитоподобными структурами [44-47] соответственно.

Согласно данным, полученным Takeda et al. [48], соединения с составом, попадающим по кислородной стехиометрии в промежуточные области (между областями гомогенности вакансионно-упорядоченных фаз), представляют собой смесь двух фаз соседних членов. Авторы ряда работ полагают, что в этом случае происходит формирование когерентно сочлененных доменов со структурами соседних фаз [48, 49]. Когерентно упакованные домены одной фазы или нескольких фаз могут иметь монофазную дифракционную картину, которая соответствует более высокой симметрии, что может приводить к ошибочной идентификации фаз. Сосуществование близких по составу фаз и тенденция к формированию когерентно упакованных стабильных доменов подробно описаны в работе [49].

Область гомогенности браунмиллерита в системе $SrFeO_{3-\delta}$ ограничена степенью окисления железа Fe^{3+} и составляет ~ 0.01, в отличие от $SrCoO_{3-\delta}$, где область стабильности фазы браунмиллерита расширяется за счет смешанной области Co^{2+}/Co^{3+} ($SrCoO_{2.42}$) [41, 42]. По результатам нейтронной дифракции и монокристальной рентгеновской дифракции для $SrFeO_{2.5}$ со структурой ромбического браунмиллерита были предложены разупорядоченная Imma структура [44, 50, 51] и упорядоченная Ibm2 структура [52, 53], имеющая один тип тетраэдрических слоев (L или R). На основании детального анализа данных, полученных с помощью электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии в работе [37], было показано, что левые и правые тетраэдрические цепи в структуре в структуре

$SrFeO_{2.5}$ формируют упорядоченную последовательность – L – R – L – R в плоскости тетраэдрических слоев. В работе [50] предложена модель, согласно которой тетраэдрические слои состоят либо из правых, либо из левых цепей, локально формирующих домены Ibm2 структуры. При исследовании $Sr_2Fe_2O_5$ с помощью неупругого рассеяния нейтронов авторы показали, что при комнатной температуре беспорядок в тетраэдрических цепях структуры браунмиллерита является динамическим, при этом с ростом температуры частота “переключения” тетраэдрических цепей возрастает [54]. Структура фазы браунмиллерита в $SrCoO_{2.48}$ может быть описана в пространственной группе Icmm со статистическим расположением правых и левых цепей [55]. Электронно-микроскопические исследования данной фазы показали наличие высокой плотности двойников, ориентированных таким образом, что направления $[010]_{BM}$ и $[101]_{BM}$ связаны двойникованием.

В зависимости от условий отжига $SrCoO_{2.50}$ может существовать не только в фазе браунмиллерита, но и в фазе с гексагональной структурой $BaNiO_3$ – типа, которая разлагается с образованием $SrCo_{0.9}O_{3-\delta}$ и оксида кобальта. Данная структура кристаллизуется в $SrCoO_{3-\delta}$ при медленном охлаждении на воздухе и, как правило, называется низкотемпературной фазой. Однако существуют некоторые противоречия в описании структуры низкотемпературной фазы $SrCoO_{3-\delta}$. В работе [56] показано, что все дифракционные максимумы на рентгенограмме низкотемпературной фазы $SrCoO_{3-\delta}$ не могут быть проиндицированы в гексагональной ячейке, при этом все рефлексы могут быть описаны в ромбоэдрической ячейке.

В работе [41] в результате длительного отжига образцов при 1200°C в атмосфере азота с последующим быстрым охлаждением получено соединение состава $SrCoO_{2.29}$. Рентгеновский анализ показал, что $SrCoO_{2.29}$ имеет кубическую симметрию, при этом дополнительные рефлексы, характерные для упорядоченных структур, не наблюдаются.

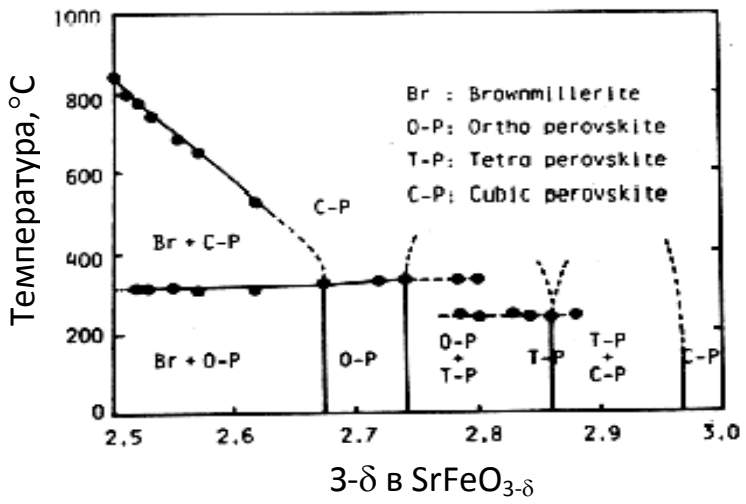

Рис. 6. Псевдобинарная фазовая диаграмма для $SrFeO_{3-\delta}$ [48].

Как упоминалось ранее, с увеличением концентрации кислородных вакансий, для феррита стронция характерно их взаимодействие с образованием вакансионно-упорядоченных фаз. Поскольку при нагревании $SrFeO_{3-\delta}$ в среде с низким парциальным давлением кислорода (pO_2<100 Па) происходит потеря кислорода, $SrFeO_{3-\delta}$ превращается в $SrFeO_{2.5}$ со структурой браунмиллерита через ряд вакансионно-упорядоченных фаз. В свою очередь, вакансионно-упорядоченные фазы $SrFeO_{3-\delta}$ (3-δ=2.5, 2.75, 2.86) при нагревании в инертной атмосфере претерпевают фазовые переходы типа «порядок-беспорядок», которые сопровождаются превращением в высокотемпературную кубическую фазу с разупорядоченными кислородными вакансиями (рис. 6) [48]. Температуры, при которых наблюдается фазовый переход типа «порядок-беспорядок» для соединений $SrFeO_{2.5}$, $SrFeO_{2.68-2.73}$, $SrFeO_{2.86}$, составляют 830°, 320° и 250°C соответственно [48]. В работе [57] показано, что температура фазового перехода типа «порядок-беспорядок» является функцией парциального давления кислорода и становится постоянной при давлениях $pO_2 \leq 10^{-20}$ атм.

В работе [56] с помощью высокотемпературной нейтронографии в среде с низким парциальным давлением кислорода изучены структурно-фазовые превращения в $SrCoO_{2.5}$ со структурой браунмиллерита. Вблизи температуры 278°C наблюдается магнитный фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние со структурой браунмиллерита. В области температур 530-590°C происходит переход в фазу с ромбоэдрической структурой. А при температуре

~882°C осуществляется переход в высокотемпературную кубическую фазу перовскита. Детальные исследования фазовых превращений в $SrCoO_{3-\delta}$ также выполнены в работе [58] с помощью рентгеновской дифракции и термического анализа. Показано, что в ходе нагрева на воздухе ромбоэдрической модификации $SrCoO_{3-\delta}$ в интервале температур 20-870°C структурные изменения не наблюдаются. В диапазоне температур 900-1000°C система является двухфазной, наряду с ромбоэдрической фазой наблюдаются рефлексы фазы кубического перовскита. И лишь при температурах выше 1000°C наблюдается переход в высокотемпературную кубическую фазу перовскита, согласно данным ДТА, сопровождающийся значительным эндотермическим эффектом. Таким образом, для $SrCoO_{3-\delta}$ в высокотемпературной области характерно наличие фазового перехода «кубический-гексагональный» (ромбоэдрический) перовскит.

1.2.2. Кобальтит стронция, допированный железом $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Возможность вариации кислородной стехиометрии в широком диапазоне делает перовскиты состава $ABO_{3-\delta}$, где A=Ca, Sr, Ba и B=Fe, Co перспективными материалами для использования в качестве электродных материалов при создании твердооксидных топливных элементов, кислородпроницаемых мембран и катализаторов.

Недостатком $SrCoO_{3-\delta}$, с точки зрения транспортных свойств по кислороду, является образование перовскита с гексагональной структурой. В свою очередь $SrFeO_{3-\delta}$ обладает недостаточно высокими значениями кислородной проводимости. Для того чтобы избежать образования нежелательной гексагональной модификации и улучшить транспортные свойства, $SrCoO_{3-\delta}$ частично замещают атомами железа. Оптимальным составом, при котором не происходит образование гексагональной фазы и сохраняются высокие транспортные свойства, является $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

В работе [59] с помощью термогравиметрического анализа авторы построили фазовую диаграмму оксида $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ “T-3-δ” (550°C≤T≤900°C) и парциального давления кислорода (0.015атм≤pO_2≤ 1атм) (рис. 7). Во всем исследуемом диапазоне наблюдались лишь фазы перовскита и браунмиллерита, разделенные двухфазной областью.

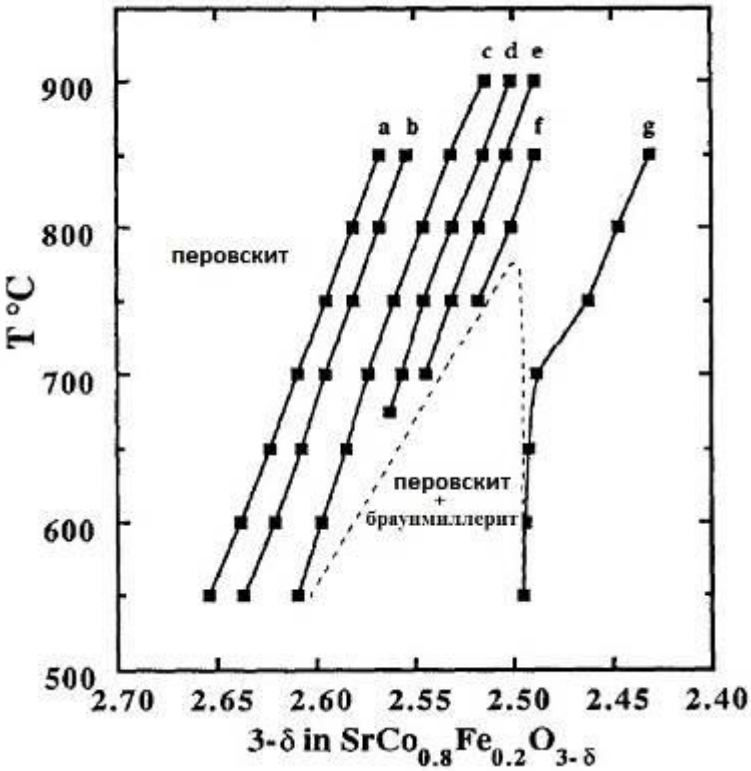

Рис. 7. Фазовая диаграмма $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Изобары соответствуют парциальному давлению кислорода a) 1 атм, b) 0.506 атм, c) 0.201 атм, d) 0.102 атм, e) 0.043атм, f) 0.015 атм, g) 5×10^{-4} атм [59].

Фазовая диаграмма в зависимости от кислородной стехиометрии $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ также была получена в работах [60, 61] с использованием термогравиметрического анализа и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии. Авторами показано, что при pO_2 = 1 атм $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ сохраняет кубическую структуру $Pm\bar{3}m$ во температурном интервале 600-900°C. При $pO_2 \sim 10^{-1}$атм и температурах ниже 649°C была обнаружена двухфазная область сосуществования кубического перовскита с фазой браунмиллерита. Индивидуальная фаза браунмиллерита существует в интервале pO_2 от 10^{-2} до 5×10^{-4} атм и при температурах ниже 747°C. При фиксированном давлении $pO_2 \sim 10^{-3}$ атм фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» осуществляется в диапазоне температур 700-800°C и сопровождается значительным эндотермическим эффектом, как в случае изоструктурных соединений на основе $SrFeO_{3-\delta}$. Согласно данным термогравиметрии при нагреве в атмосфере N_2 до температуры 1000°C в соединении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ происходит потеря массы до 3-δ=2.36 [61].

По данным нейтронной дифракции структура браунмиллерита в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ описывается пространственной группой Icmm, характеризующейся наличием статистически разупорядоченных правых и левых цепей [62]. Координаты атомов структуры $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ представлены в таблице 1. Изначально предполагалось, что ионы Co и Fe статистически занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции, однако данные нейтронографии показали небольшой избыток ионов Co^{3+} в тетраэдрических позициях и, как следствие, небольшой избыток ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях. Кроме того в структуре $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ наблюдается апикальное искажение октаэдров: апикальная связь Co/Fe-O длиннее экваториальной связи Co/Fe-O на 0.3Å [60, 62]. Такое же искажение октаэдров наблюдается и при высоких температурах 650°C и pO_2~$5*10^{-4}$ атм [60]. Такого рода тетрагональные искажения октаэдров являются общей чертой браунмиллеритных структур, однако как правило, различие в длинах апикальных и экваториальных связей составляет не более 0.2Å. Увеличение искажений в структуре $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ может быть связано с Ян-Теллеровскими искажениями Co^{3+}-содержащих октаэдров в термически возбужденном высокоспиновом состоянии с S=1 [63].

Таблица 1. Координаты атомов кристаллической структуры $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ (пр. гр. Icmm(№74), a=5.5981(3) Å, b=15.7832(8) Å, c=5.4692(3) Å [62].

Атом	Позиция	x	y	z
Sr	8(c)	0.0105(5)	0.1116(2)	0.5
Co/Fe (O_h)	4(a)	0	0	0
Co/Fe (T_d)	4(b)	0.935(1)	0.25	0.968(2)
O (1)	8(c)	0.25	0.9938(3)	0.25
O (2)	8(c)	0.0430(5)	0.1416(2)	0
O (3)	4(b)	0.866(1)	0.25	0.6272(9)

Литературные данные, описывающие формирование вакансионно-упорядоченных фаз в соединении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($2.5<3-\delta<3.0$) немногочисленны и противоречивы. Так, в работе [62] сообщается о исследованиях структуры соединения состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.78}$, полученного в результате отжига в атмосфере кислорода при температуре 850°C с последующим медленным охлаждением. Согласно данным рентгеновской дифракции $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.78}$ имеет примитивную кубическую ячейку с параметром решетки a≈3.85Å и пространственную группу $Pm\bar{3}m$, при этом

дополнительные сверхструктурные рефлексы, указывающие на упорядочение кислородных вакансий, не наблюдаются. Однако данные электронной дифракции указывают на наличие на электронограммах сверхструктурных рефлексов, характерных для сверхструктуры, возникающей из-за упорядочения кислородных вакансий, с параметрами решетки $2\sqrt{2}a_p \times 2a_p$ (10.88×7.70Å, тетрагональная структура). Однако в работе [64] соединение с близким составом $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$ описывается в ромбической структуре с пр. гр. Cmmm с упорядочением кислородных вакансий, характерным для ромбической фазы $SrFeO_{2.68\text{-}2.78}$.

В работе [65] с помощью Мессбауэровской спектроскопии изучалось строение $SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.635}$, полученного в результате быстрого охлаждения на воздухе от температуры 1200°C. По данным рентгеновской дифракции соединение $SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.635}$ представляет собой смесь двух фаз перовскита и браунмиллерита. Однако исследование структуры с помощью Мессбауэровской спектроскопии обнаружило более сложное строение (рис. 8). Спектр $SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.635}$ при комнатной температуре состоит из антиферромагнитной компоненты, отвечающей структуре браунмиллерита, и парамагнитной компоненты, отвечающей фазе перовскита. С уменьшением температуры в спектрах наблюдается увеличение интенсивности браунмиллеритной составляющей с одновременным уширением парамагнитной составляющей до полного ее исчезновения при 78К. Поскольку в магнитно-упорядоченных твердых телах с дальним порядком процессы спин-обменных взаимодействий характеризуются длительным временем релаксации, в мессбауэровских спектрах сверхтонкое расщепление (в нашем случае интенсивность и число линий) остается неизменным при всех температурах ниже температуры упорядочения. Время релаксации может быть уменьшено при уменьшении объема частицы с дальним порядком. Таким образом, авторы предположили, что наличие микродоменов со структурой браунмиллерита размерами менее 200Å приводит к наблюдаемым релаксационным эффектам. Избыточный кислород, по-видимому, накапливается на доменных стенках, формируя прослойки перовскитной фазы.

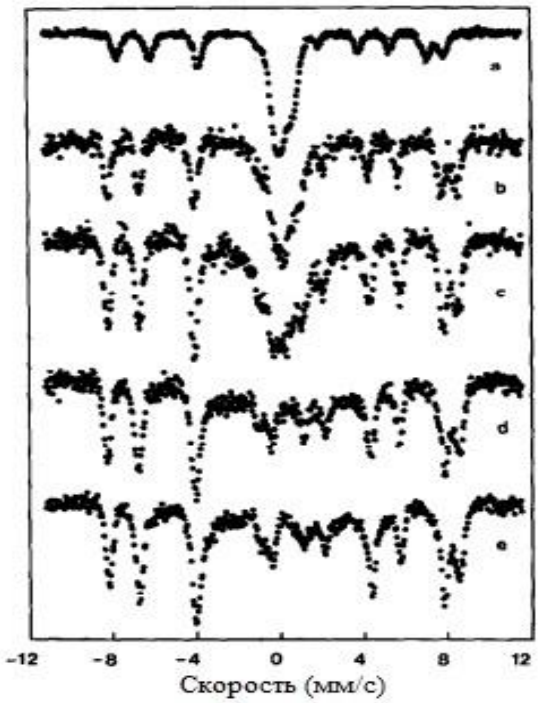

Рис. 8. Мессбауэровские спектры $SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.635}$ в зависимости от температуры: a) 17°C, b)-125°C, c) -157°C, d)-187°C, e)-195°C [65].

1.2.3. Высокотемпературное строение перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция

Высокотемпературное строение оксидов на основе $SrFeO_{3-\delta}$ и $SrCoO_{3-\delta}$ неоднозначно описано в литературе. Поскольку степень окисления ионов железа не опускается ниже Fe^{3+}, кислородная стехиометрия в высокотемпературной фазе $SrFeO_{3-\delta}$ варьируется в узком диапазоне $2.5<3-\delta<2.55$ в зависимости от парциального давления кислорода. Впервые строение высокотемпературной фазы рассмотрено в работе [66]. При нагревании $SrFeO_{2.5}$ со структурой браунмиллерита в потоке азота при температуре 700°C наблюдался обратимый фазовый переход “порядок-беспорядок” в высокотемпературную фазу со структурой кубического перовскита с пр. гр. $Pm\bar{3}m$, где кислородные вакансии статистически разупорядочены. Позднее Shmidt показал, что при таком выборе элементарной ячейки, структура обладает чрезвычайно большой плотностью, а элементарная ячейка содержит нецелочисленное число атомов [67]. Авторы предположили, что в результате дисторсионного фазового перехода происходит непрерывное смещение атомов в структуре ромбической фазы таким образом, что ромбические искажения снижаются вплоть до их полного исчезновения. При этом происходит образование кубической перовскитной

структуры $Fm\bar{3}c$ с удвоенным параметром элементарной ячейки ($2a_p x 2a_p x 2a_p$) и разупорядоченными кислородными вакансиями.

Альтернативной интерпретацией строения высокотемпературной фазы $SrFeO_{3-\delta}$ является модель, предложенная Grenier с соавторами [57]. Согласно этой модели, высокотемпературная фаза в $SrFeO_{3-\delta}$ имеет микродоменное строение на основе доменов со структурой браунмиллерита, ориентированных относительно друг друга под 90°, что приводит к кажущемуся повышению симметрии. Предложен следующий механизм превращения ромбической упорядоченной структуры браунмиллерита в высокотемпературную кубическую структуру. При температуре фазового перехода в октаэдрических и тетраэдрических слоях, формирующих ромбическую структуру браунмиллерита, происходит локальное образование пяти-координированных участков. В свою очередь образование таких участков приводит к обрыву бесконечных тетраэдрических цепочек и формированию микродоменной структуры (рис. 9), состоящей из отдельных вакансионно-упорядоченных браунмиллеритных областей. Данная модель высокотемпературной фазы согласуется с результатами [68, 69], в которых с помощью высокотемпературной Мессбауровской спектроскопии было показано, что при температурах выше 950°C в $SrFeO_{2.5}$ ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении в соотношении 1:1, что характерно для структуры браунмиллерита.

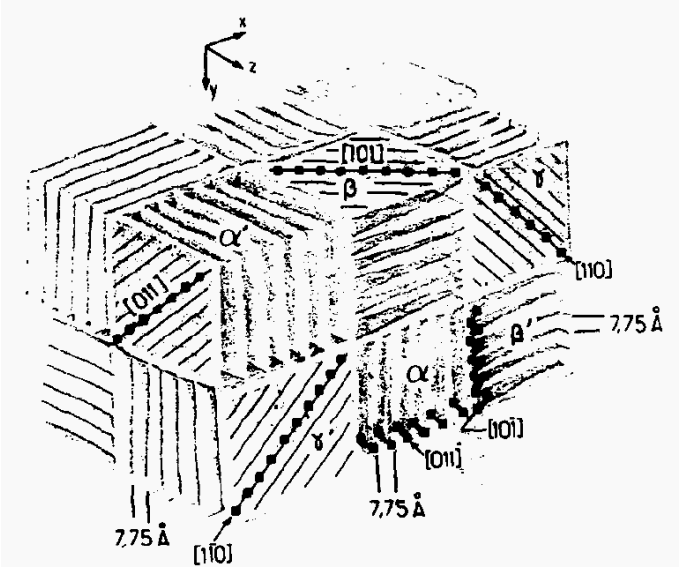

Рис. 9. Микродоменная структура высокотемпературной фазы $SrFeO_{2.5}$ [57].

Поскольку в $SrCoO_{3-\delta}$ ионы кобальта могут восстанавливаться до степени окисления Co^{2+}, кислородная стехиометрия в высокотемпературной фазе имеет значительно больший разброс $2.36<3-\delta<2.55$, чем в $SrFeO_{3-\delta}$, в зависимости от парциального давления кислорода. Строение высокотемпературной фазы $SrCoO_{3-\delta}$ описывается, как с помощью браунмиллеритных микродоменов, так и с помощью структуры кубического перовскита с разупорядоченными кислородными вакансиями. Однако в случае $SrCoO_{3-\delta}$ предполагается, что строение высокотемпературной фазы зависит от кислородной стехиометрии.

Поскольку электрическое сопротивление кобальтита стронция очень чувствительно к фазовому составу материала, в работе [58] были выполнены измерения этого параметра как функции от температуры (850°C<T<1050°C) в потоке газа с контролируемым парциальным давлением кислорода. В среде с низким парциальным давлением кислорода авторы наблюдали на кривых сопротивления три области, соответствующие 3-м различным фазам. По данным рентгеновской дифракции и термогравиметрии переход из первой области во вторую соответствует переходу из ромбоэдрической в кубическую модификацию. Переход из второй области в третью осуществляется при температуре ~920-950°C (в зависимости от pO_2) и не наблюдается ни на рентгенограммах, ни на кривых термического анализа. В результате чего авторы предположили, что такой переход соответствует превращению псевдо-кубической структуры, состоящей из низкосимметричных микродоменов, в истинную кубическую структуру. Таким образом, структура кубического перовскита с разупорядоченными кислородными вакансиями существует в $SrCoO_{2.5-y}$ при кислородной нестехиометрии ниже $y\geq0.21$, а в области кислородной нестехиометрии $0.16\leq y\leq0.21$ существует псевдо-перовскитная фаза, состоящая из упорядоченных микродоменов. Следует отметить, что на кривых сопротивления, полученных на воздухе, не обнаружено аномалии, характерной для перехода из псевдо-кубической структуры в истинную кубическую, что, по-видимому, связано с тем, что на воздухе невозможно достичь такой дефицит по кислороду, как при низких парциальных давлениях кислорода.

Как известно, для изучения строения высокотемпературных фаз используют методику закаливания, позволяющую заморозить высокотемпературную

модификацию. В работах [70, 71] с помощью электронной микроскопии высокого разрешения авторы изучили микроструктуру соединения $SrCoO_{2.31\pm\delta}$, полученного в результате отжига при температуре 1014°C с последующим быстрым охлаждением в атмосфере азота. В исследуемом образце были обнаружены две особенности: образование оксида кобальта на границах зерен и наличие упорядоченных микродоменов со структурой браунмиллерита, ориентированных под углом 90° относительно друг друга (рис. 10). Также в ходе исследования микроструктуры $SrCoO_{2.31\pm\delta}$ было обнаружено искажение перовскитной подрешетки на доменных границах (рис. 10b). С помощью спектроскопии характеристических потерь энергии электронами показано, что внутри доменов происходит локализация заряда: в октаэдрических позициях степень окисления ионов Co^{4+}, а в тетраэдрических позициях степень окисления ионов Co^{2+}. Кислородные вакансии сосредоточены на границах микродоменов. Так, в октаэдрических позициях степень окисления ионов Co^{3+}, а в тетраэдрических позициях степень окисления Co^{2+}.

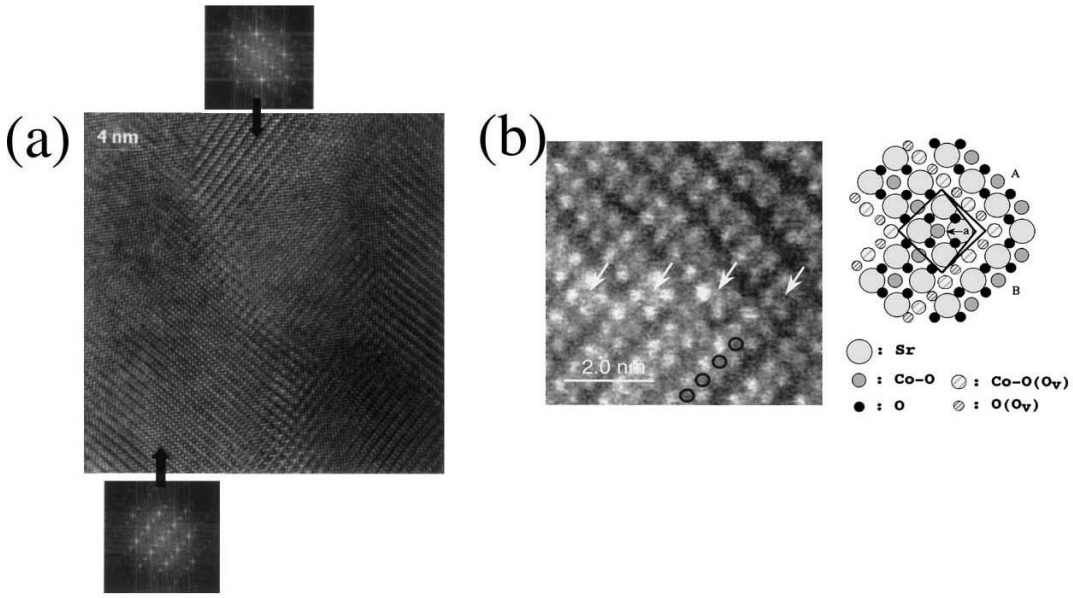

Рис. 10. a) Микрофотография высокого разрешения, демонстрирующая микродоменную текстуру $SrCoO_{2.31\pm\delta}$; b) микрофотография атомной структуры доменной границы и ее схематичное изображение [71].

Высокотемпературная фаза $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ также характеризуется большим разбросом в кислородной стехиометрии $2.36<3-\delta<2.55$. В работе [72] получена

фазовая диаграмма “3-δ-T-pO_2” для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ непрерывной регистрацией зависимости кислородной стехиометрии 3-δ от парциального давления кислорода pO_2 в изотермическом режиме в интервале температур 500-900°C. На фазовой диаграмме в области существования высокотемпературной фазы ($10^{-6}<pO_2<10^{-1}$, 750°C<T<900°C) при 3-δ~2.48 наблюдается излом, свидетельствующий об морфотропном изосимметричном переходе из кубической фазы P_1 (3-δ>2.5) в кубическую фазу P_2 (3-δ<2.5), характерный, по-видимому, для кобальтсодержащих СКЭП оксидов [72, 73]. Согласно дифракционным исследованиям [60, 61], фазы P_1 и P_2 характеризуются структурой кубического перовскита пр. гр. $Pm\bar{3}m$, при этом рефлексы фазы P_2 смещены в область малых углов относительно рефлексов фазы P_1, что обусловлено более низким содержанием кислорода в фазе P_2. Дополнительные рефлексы, указывающие на упорядочение кислородных вакансий, на дифрактограммах не наблюдаются. Таким образом, природа морфотропного изосимметричного фазового перехода из фазы P_1 в фазу P_2 на сегодняшний день не ясна.

1.2.4. Транспортные свойства перовскитов на основе ферритов и кобальтитов стронция

Для успешного использования в различных технологических процессах материалы на основе СКЭП оксидов $SrFeO_{3-\delta}$ и $SrCoO_{3-\delta}$ должны отвечать ряду требований: высокие значения кислородных потоков, термодинамическая стабильность в широком диапазоне температур и давлений кислорода, механическая стабильность, устойчивость в различных атмосферах, таких как CO_2, CH_4 и т. д. В $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ с высокими транспортными характеристиками в атмосфере CO_2 происходит значительное падение кислородных потоков из-за образования карбонатов на поверхности материалов [74]. Кроме того, в среде с низким парциальным давлением кислорода для соединений на основе ферритов стронция характерно упорядочение вакансий с образованием структуры браунмиллерита, что сопровождается снижением кислородной подвижности и деформацией структуры, что может приводить к разрушению материалов в рабочих условиях. В соединениях на основе кобальтитов стронция в обогащенной кислородом среде происходит

формирование гексагональной структуры, что также негативно сказывается на транспортных свойствах.

Одним из способов модифицирования свойств твердых тел является изоморфное замещение. В литературе известно много попыток модифицировать свойства ферритов/кобальтитов стронция $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ путем частичного замещения ионов в A- и B-катионных подрешетках [13-16]. Так, введение в структуру $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ионов со стабильной степенью окисления B^{3+} (Al, Ga, In) и B^{4+} (Ti, Zr) позволяет увеличить химическую и механическую стабильность материалов при пониженном парциальном давлении кислорода. Замещение катионов $Co^{3+/4+}$ катионами Zr^{4+} (<6%) в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ сопровождается снижением температуры фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» и меньшим изменением объема, по сравнению недопированным соединением [13]. Допирование ионами Al^{3+} приводит к подавлению структурного перехода «перовскит-браунмиллерит» в среде с низким парциальным давлением кислорода при температуре 700°C [16]. Однако недостатком допирования катионами со стабильной степенью окисления B^{3+} и B^{4+} является падение кислородной подвижности, что приводит к существенному снижению кислородных потоков через газоплотные мембраны (рис. 11). Это может быть связано с хорошо известным «эффектом ловушки»: взаимодействием допанта с подвижными дефектами – носителями заряда, например, $Al'_{Co(IV)}$ - $V_o^{\bullet\bullet}$ или $Ti^{\bullet}_{Co(III)}$ – O_i''.

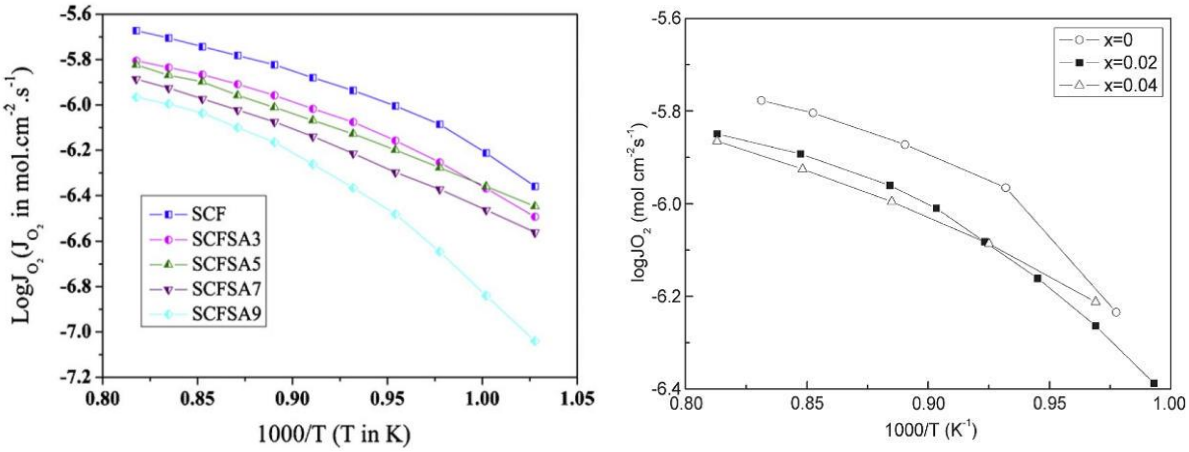

Рис. 11. Аррениусовская зависимость кислородных потоков через мембраны толщиной 1 мм на основе исходного $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, допированного $SrAl_2O_4$ (слева) [16] и катионами Zr^{4+} (справа) [13].

Ранее в лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН было предложено замещение ионов кобальта и железа высокозарядными катионами $B^{5+/6+}$

(Ta, Nb, Mo, W). Так, исследование структуры и стабильности допированных соединений с помощью рентгеновской дифракции и термогравиметрического анализа показало, что введение высокозарядных допантов в структуру $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ позволяет подавить нежелательные фазовые переходы «перовскит-браунмиллерит» [20, 75, 76] и «кубический-гексагональный» перовскит [73], а также увеличить стабильность соединений при низких pO_2 и в атмосфере, содержащей CO_2. Отсутствие фазовых переходов на допированных соединениях способствует сохранению целостности мембран при температурах ниже фазового перехода и, тем самым, позволяет снизить рабочую температуру мембранных материалов, сохранив при этом высокие значения кислородных потоков.

При малых степенях замещения (2-5%) удается повысить кислородную проводимость [20] (рис. 12) и проницаемость [73, 77] (рис. 13). По-видимому, при допировании ионами B^{5+} и B^{6+} “эффект ловушки” снижается, поскольку междоузельные ионы кислорода, расположенные во второй координационной сфере, экранированы ионами кислорода, окружающими высокозарядные катионы со стабильной степенью окисления. Кроме того, поскольку стабилизация кубической фазы при допировании высокозарядными катионами происходит при меньших концентрациях, снижается и число “кислородных ловушек”.

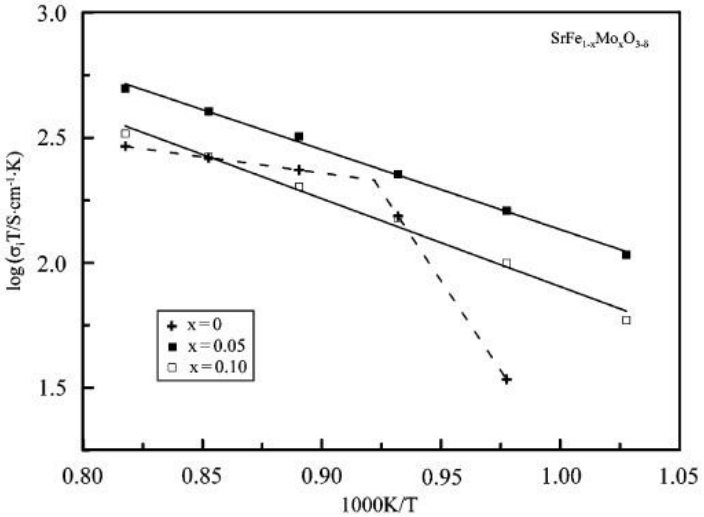

Рис. 12. Аррениусовская зависимость ионной (кислородной) проводимости в перовскитах $SrFe_xMo_{1-x}O_{3-\delta}$ [20].

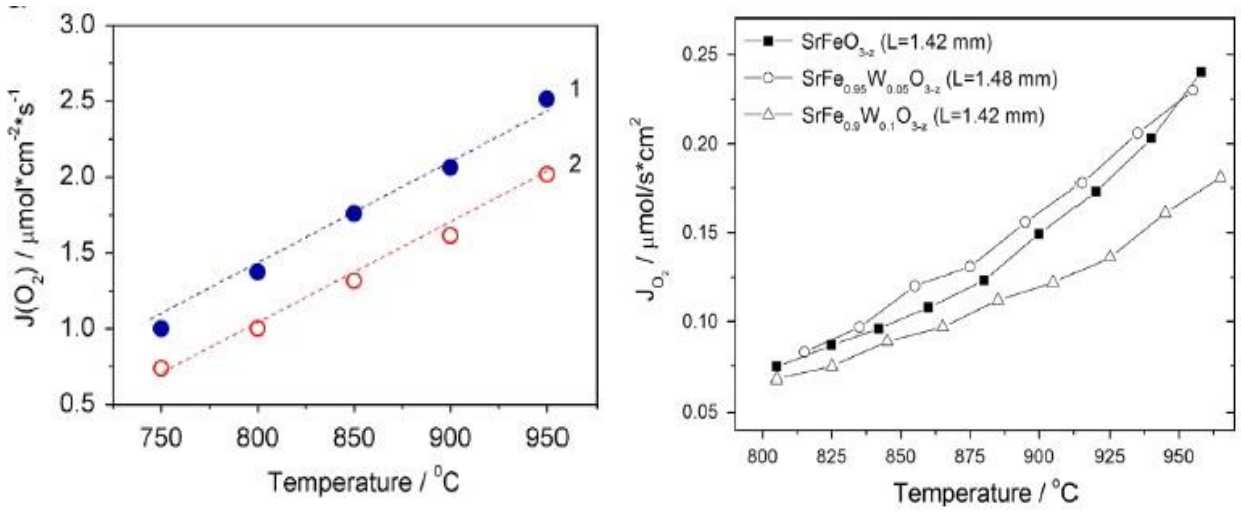

Рис. 13. Температурные зависимости кислородных потоков через мембраны на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ (слева, 1: x=0, 2: x=0.02) [73] и $SrFe_xW_{1-x}O_{3-\delta}$ (справа) [78].

Положительный эффект при допировании $SrFeO_{3-\delta}$ ионами W^{6+} (рис. 13) авторы работы [78] связывают с формированием нанодоменов со структурой браунмиллерита, предполагая, что доменные границы являются каналами для облегченной диффузии кислорода. В работе [77] показано, что при допировании $SrFeO_{3-\delta}$ ионами Mo^{6+} (~5%) происходит увеличение кислородных потоков, а также ионной проводимости. Авторы показывают, что наблюдаемый эффект улучшения транспортных свойств обусловлен тем, что при допировании высокозарядными допантами образуется нанодоменная структура, которая согласно дифракционным данным существует при низких парциальных давлениях кислорода вплоть до высоких температур.

Подобный эффект улучшения транспортных свойств при допировании высокозарядными катионами наблюдали зарубежные исследователи: в работе [22] показано, что введение 0.5% ионов Nb^{5+} приводит к увеличению значений кислородных потоков в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис. 14). По данным работы [23] соединение состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ демонстрирует рекордные значения кислородных потоков. Так при температуре 900°C значения потока составляет ~1.5 мл/мин см^2, что практически в два раза превышает значения кислородных потоков для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис.14).

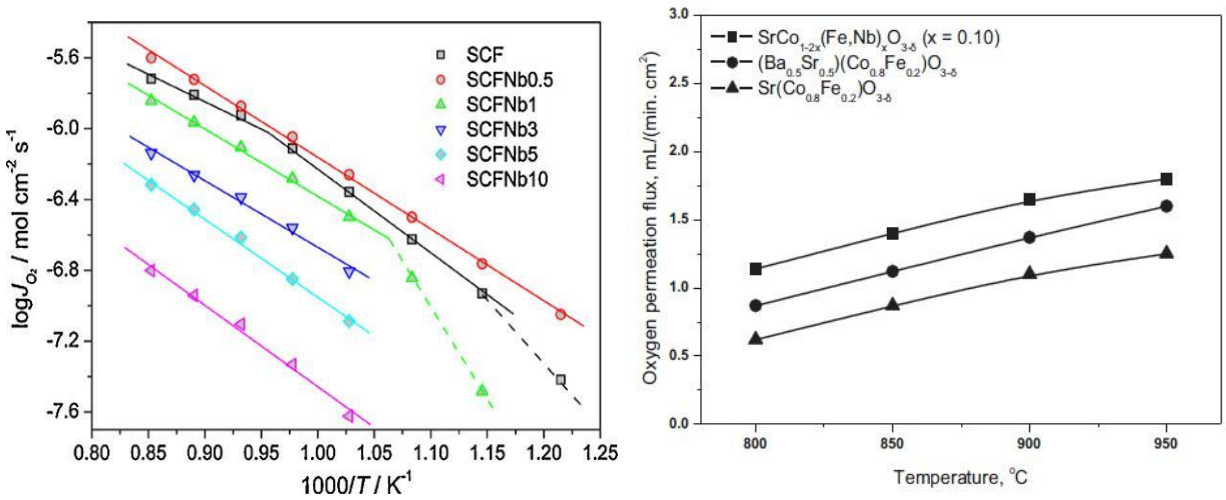

Рис. 14. Аррениусовская зависимость кислородных потоков через мембраны толщиной 1 мм на основе $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (слева) [22] и для $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (справа) [23].

Кроме того, замещение катионов $Co^{3+/4+}$ на катионы Ta^{5+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Mo^{6+} позволяет увеличить стабильность материалов на основе $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ в атмосфере углекислого газа (рис. 15). Как показано в работе [74], высокозарядные ионы образуют более прочную связь в B-O в октаэдрах, по сравнению с ионами Co^{3+} и Fe^{3+}, что приводит к понижению зарядовой плотности оксид ионов и позволяет снизить основность оксидов $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ и, тем самым, повысить их устойчивость в CO_2.

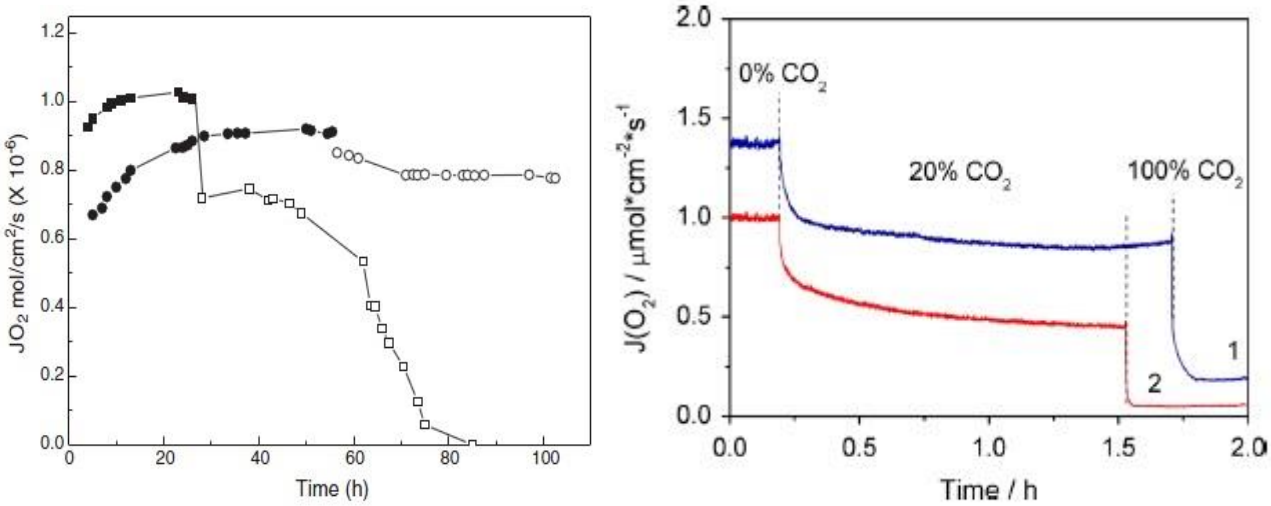

Рис. 15. Временная зависимость кислородных потоков при 900°C через мембраны на основе $Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.9-x}Ta_xO_{3-\delta}$ (слева, ■: x=0 в He; □: x=0 в CO_2; ●: x=0.1 в He; ○: x=0.1 в CO_2) [21] и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ (слева, 1: x=0, 2: x=0.02) [73].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что допирование перовскитов $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ высокозарядными ионами Nb/Ta(V) позволяет не только

подавить нежелательный фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» и увеличить их химическую стабильность, но и улучшить транспортные характеристики. Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению транспортных свойств перовскитов $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, допированных высокозарядными катионами Nb/Ta(V), в литературе отсутствуют систематические исследования, позволяющие сформулировать научное обоснование стратегии допирования. Лишь в работах [77, 78] положительный эффект допирования высокозарядными катионами связывают с формированием нанодоменной текстуры в высокотемпературной фазе.

1.3. Фазовые превращения в ферроиках на основе перовскитоподобных оксидов

Как известно, фазовые переходы, протекающие без изменения характера связи, бывают различных типов: реконструктивные, дисторсионные и переходы типа порядок-беспорядок [79]. Реконструктивные фазовые переходы сопровождаются перемещением атомов на большие расстояния и радикальной перестройкой структуры. Дисторсионные фазовые переходы сопровождаются небольшим смещением атомов на доли элементарной ячейки и, как правило, малыми искажениями исходной структуры, разрыва связей при этом не происходит. Переходы типа «порядок – беспорядок» подразделяются на следующие виды: типа замещения (медленные), где переход в упорядоченное состояние достигается за счет диффузии ионов; ориентационные (вращательные, быстрые), где переход в упорядоченное состояние осуществляется за счет изменения ориентации структурообразующих элементов.

В свою очередь, дисторсионные фазовые переходы могут быть классифицированы с точки зрения симметрии [80] (рис. 16). В данном случае дисторсионные фазовые переходы включают в себя как переходы типа смещения, так и переходы типа порядок-беспорядок (ориентационные). Среди дисторсионных фазовых переходов выделяют изоморфные и неизоморфные фазовые переходы. В первом случае фазовые переходы происходят без изменения симметрии. Примером является фазовый переход в Ce при давлении 0.77 ГПа, сопровождающийся изменением объема на 14%, но при этом симметрия пространственной группы остается неизменной $Fm\bar{3}m$. Изменение симметрии пространственной группы в

случае неизоморфных фазовых переходов может быть двух типов: неферродисторсионным (неферроичным) и ферродисторсионным (ферроичным). При неферродисторсионных фазовых переходах изменяется только трансляционная симметрия, при этом симметрия точечной группы сохраняется. Примером такого фазового перехода является переход порядок беспорядок в сплавах Cu_3Au, где симметрия изменяется с $Pm\bar{3}m$ до $Fm\bar{3}m$. Ферродисторсионные фазовые переходы, наоборот, сопровождаются изменением точечной симметрии и, в свою очередь, подразделяются на сегнетоэластичные и несегнетоэластичные фазовые переходы. Если при изменении симметрии не происходит изменение кристаллической системы (сингонии), то такие фазовые переходы являются несегнетоэластичными. Если же происходит изменение кристаллической системы, тогда такой фазовый переход можно отнести к сегнетоэластичному. Исключение составляет переход из гексагональной в тригональную модификацию, такие переходы относят к несегнетоэластичным.

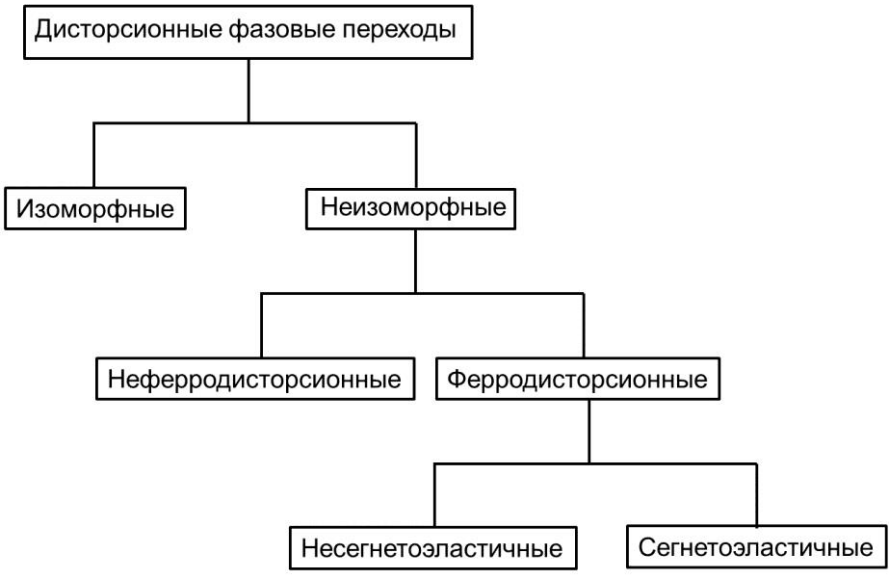

Рис. 16. Классификация дисторсионных фазовых переходов с точки зрения изменения симметрии [80].

Таким образом, термин “ферроик”, введенный Аизу, описывает класс кристаллических твердых тел, в которых фазовые переходы являются ферродисторсионными [25]. При таких фазовых переходах происходит потеря элементов точечной симметрии, т.е. группа симметрии новой фазы является частью (подгруппой) группы симметрии исходной фазы. В результате потери элементов

точечной симметрии, в новой менее симметричной фазе формируются области (домены) со спонтанной микроскопической переменной М, отсутствующей в исходной фазе. В случае магнитного фазового перехода в качестве параметра М выступает спонтанная намагниченность, в случае сегнетоэлектрического фазового перехода - спонтанная электрическая поляризация, а в случае сегнетоэластичного фазового перехода - спонтанная деформация, что обеспечивает специфические магнитные, электрические и упругие свойства материалов. Среди сложных оксидов со структурой перовскита большую группу соединений представляют перовскитоподобные ферроики. В данном разделе мы подробно рассмотрим фазовые переходы и их особенности в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках.

1.3.1. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках

Сегнетоэлектрики подразделяются на классические сегнетоэлектрики и сегнетоэлектрические релаксоры. Классические сегнетоэлектрики при определенной температуре $T_к$ (сегнетоэлектрическая точка Кюри) испытывают спонтанный фазовый переход с изменением симметрии кристаллической структуры. Выше этой температуры сегнетоэлектрики имеют высокосимметричную кристаллическую модификацию, в которой отсутствует спонтанная поляризация (неполярная фаза или параэлектрик). Ниже этой температуры в результате перестройки высокосимметричной структуры в классических сегнетоэлектриках формируются области со спонтанной (самопроизвольной) поляризацией – домены микронного размера. Кристаллическая модификация, в которой сегнетоэлектрик спонтанно поляризован, называется полярной фазой. В сегнетоэлектрических релаксорах фазовый переход в состояние с дальним порядком отсутствует. Вместо этого в сегнетоэлектрических релаксорах образуются динамические наноразмерные поляризованные области, которые при понижении температуры переходят в статическое состояние. В обоих случаях в пределах каждого домена дипольные моменты всех элементарных ячеек ориентированы одинаково; в соседних доменах направления спонтанной поляризации отличаются друг от друга, так что геометрическая сумма электрических моментов всего кристалла в целом равна нулю.

Следствием существования областей спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках является наличие специфических свойств: большие значения

диэлектрической проницаемости и ее характерная зависимость от температуры. В классических сегнетоэлектриках диэлектрическая проницаемость имеет резкий максимумом в точке Кюри. В сегнетоэлектрических релаксорах максимум диэлектрической проницаемости является размытым и составляет несколько десятков градусов по температуре.

Фазовые переходы между полярным и неполярным состояниями в классических сегнетоэлектриках могут быть двух видов: фазовые переходы типа порядок−беспорядок и фазовые переходы типа смещения. Фазовые переходы типа порядок−беспорядок связаны с тем, что структурные элементы кристалла (молекулы, ионы) могут находиться в нескольких равновесных положениях, каждое из которых характеризуется своим дипольным моментом. При высоких температурах энергия теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия, в результате чего диполи направлены неупорядоченно, и суммарная поляризация равна нулю. При температурах ниже температуры фазового перехода роль диполь-дипольного взаимодействия возрастает настолько, что происходит спонтанное упорядочение полярных структурных элементов и возникает спонтанная поляризация. К сегнетоэлектрикам с переходом типа порядок−беспорядок относят дипольные кристаллы, такие как сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$, триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4.

Фазовые переходы типа смещения относят к дисторсионным фазовым переходам, сопровождающимся малыми искажениями исходной структуры за счет небольшого смещения атомов на доли элементарной ячейки. Фазовые переходы такого типа, как правило, имеют место в сегнетоэлектриках со структурой перовскита [81]. К классическим сегнетоэлектрикам относят целый ряд кристаллов со структурой перовскита, например, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$ и др. Например, в $BaTiO_3$ неполярная кубическая структура перовскита устойчива при температурах выше 127°C. При понижении температуры до 127°C происходит фазовый переход типа смещения, приводящий к образованию тетрагональной модификации титаната бария, которая устойчива в интервале температур 10−127°C. Ниже 10°C возникает ромбическая фаза, которая устойчива до -93°C. При -93°C вновь происходит фазовый переход, связанный с образованием ромбоэдрической фазы.

Схематично элементарные ячейки всех перечисленных кристаллических модификаций $BaTiO_3$ показаны на рис. 17.

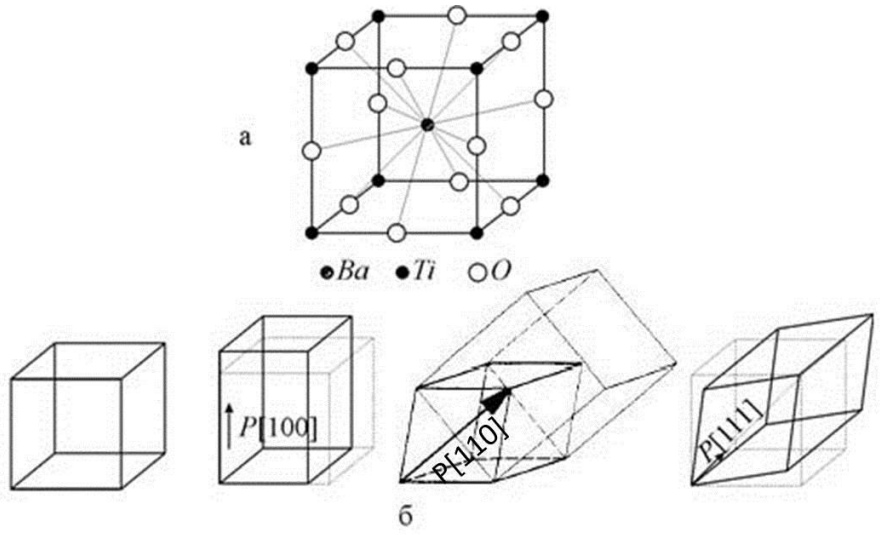

Рис. 17. Элементарная ячейка титаната бария $BaTiO_3$: а − структура типа перовскита; б − (слева направо) кубическая, тетрагональная, ромбическая и ромбоэдрическая модификации (стрелками показаны направления полярных осей в спонтанно поляризованных модификациях) [81].

Одним из механизмов возникновения поляризации в сегнетоэлектриках (а также деформации в сегнетоэластиках) со структурой перовскита (что нередко приводит к совмещению сегнетоэлектрических и сегнетоэластичных свойств (мультиферроичности)), является наличие в структуре ионов переходных металлов с незаполненными d-оболочками (Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}), так называемых, сегнетоактивных ионов [30, 31, 82]. Незаполненные «d-0» состояния используются для создания сильной ковалентной связи с окружающими ионами кислорода. При низких температурах иону переходного металла оказывается более выгодным сместиться из центра октаэдра к одному из кислородов и образовать с ним сильную связь, чем поддерживать слабую связь со всеми ионами кислорода одновременно. За счёт этого смещения и возникает деформация решетки и, как следствие, поляризация. В некоторых перовскитах за возникновение поляризации отвечает не ион переходного металла, а А-катион. Это наблюдается, например, в $BiFeO_3$, $BiMnO_3$ или $PbVO_3$, имеющих в своей структуре в качестве А-ионов Bi^{3+} или Pb^{2+}. В них есть неподеленная электронная пара (два $6s^2$ электрона), которая не участвует в образовании химической связи [83]. При упорядочении этих ненасыщенных связей происходит переход в сегнетоэлектрическое состояние.

Причиной возникновения сегнетоэлектрических фазовых переходов является нестабильность структуры по отношению к колебаниям решетки. Так, сегнетоэлектрические фазовые переходы связывают с конденсацией мягкой или низкочастотной моды колебаний решетки в центре зоны Бриллюэна [84]. В системах, где мягкая мода представляет собой оптические затухающие фононы, описывающие квазигармонические колебания малой амплитуды около среднего положения, осуществляются переходы типа смещения.

1.3.2. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических релаксорах

Среди сегнетоэлектриков выделяют классические сегнетоэлектрики и сегнетоэлектрические релаксоры [85]. Как упоминалось ранее, в классических сегнетоэлектриках температурная зависимость диэлектрической проницаемости характеризуется резким максимумом в точке Кюри. Основным отличием сегнетоэлектрических релаксоров является значительное уширение/размытие максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости в точке Кюри и возникновение его частотной зависимости [86]. С точки зрения структуры, отличительной чертой сегнетоэлектрических релаксоров является отсутствие спонтанного фазового перехода в упорядоченное состояние с дальним порядком и макроскопической поляризацией. Вместо этого предполагается, что при охлаждении неполярная фаза переходит в так называемое эргодическое релаксорное состояние. Считается, что в эргодическом релаксорном состоянии возникают полярные нанообласти (polar nanoregions - PNR) со случайно направленными дипольными моментами, с существованием которых связывают возникновение частотной дисперсии. Такой переход в эргодическое состояние, который происходит при так называемой температуре Бернса T_B (выше температуры Кюри), не является структурным фазовым переходом, поскольку не сопровождается изменениями кристаллической структуры на микроскопическом или мезоскопическом уровне. При температурах близких к T_B PNR можно рассматривать как наноразмерные динамические объекты с дипольными моментами, термически флуктуирующими между эквивалентными направлениями поляризации. Дальнейшее охлаждение приводит к тому, что динамика PNR значительно замедляется и при некой температуре T^* PNR начинают взаимодействовать друг с другом, постепенно

увеличиваясь в размерах. При достижении так называемой температуры замерзания T_f (обычно на несколько сотен градусов ниже T_B) динамические полярные нанообласти переходят в статическое состояние [87]. Схема, отображающая эволюцию PNR от температуры, приведена на рис. 18. Такое состояние с замороженными полярными нанообластями называется неэргодическим состоянием, при этом средняя симметрия кристалла остается все еще кубической [85]. Подобное неэргодическое состояние характерно для фазового состояния дипольных стекол.

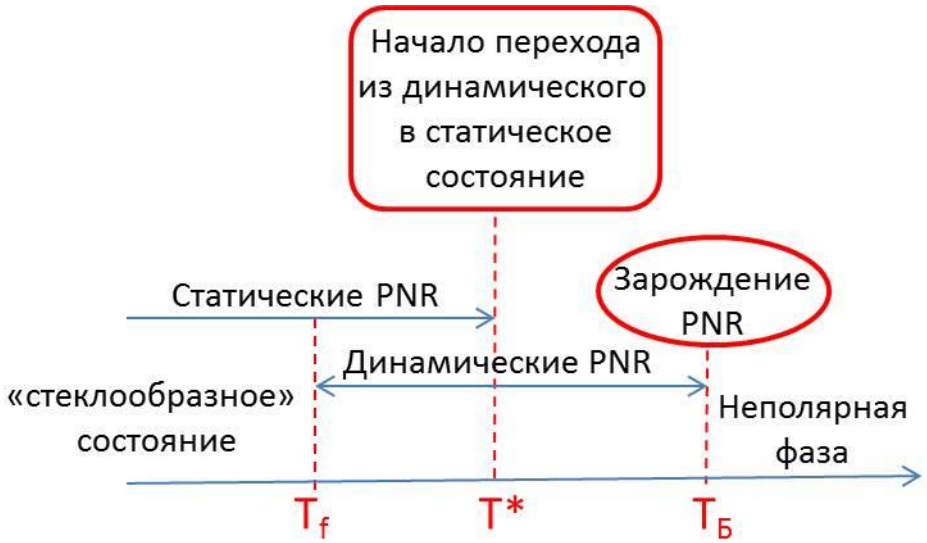

Рис. 18. Эволюция динамических и статических PNR в сегнетоэлектрических релаксорах в зависимости от температуры.

Как правило, релаксорное поведение наблюдается на составах с зарядовым беспорядком, где катионы с различной валентностью случайно занимают кристаллографически эквивалентные позиции [31]. К сегнетоэлектрическим релаксорам относится большая группа смешанных кристаллов со структурой перовскита и вольфрамовой бронзы: $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, где A, A' – Pb, Ba, Na, Bi, Sr; B - Mg, Zn, Sc, Ni, Fe (валентность 2 или 3); B' - Nb, Ta, W (валентость 5 или 6). Например: $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ и др.

Одним из наиболее известных сегнетоэлектрических релаксоров является соединение состава $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN). Максимум диэлектрической проницаемости в PMN наблюдается при температуре 270 К, при этом, согласно дифракционным данным, в диапазоне температур 5-1023 К PMN характеризуется структурой кубического перовскита [88]. Однако локальная структура все же претерпевает изменения. С помощью рентгеновской и нейтронной дифракции

обнаружены смещения ионов Pb из их позиций вдоль направления главной диагонали [111] на ~0.3 Å [89-91]. С помощью диффузного нейтронного рассеяния также было показано, что B-катионы и O-анионы смещаются в направлении противоположном направлению смещения ионов Pb, что приводит к формированию ромбоэдрической полярной структуры. В работе [90] при изучении PMN с помощью высокотемпературной нейтронографии и рентгеновской дифракции авторы показали, что при температуре 600 К на дифрактограммах возникает уширение оснований рефлексов, индексы которых имеют различную четность, причем наибольшее уширение наблюдается вблизи температуры 300 К (рис. 19). Анализ структуры показал, что рефлексы, индексы которых имеют различную четность, отвечают плоскостям, образованным преимущественно ионами Mg и Nb. Таким образом, авторы предположили, что вблизи 600 К начинается формирование PNR за счет локальных смещений ионов Mg и Nb.

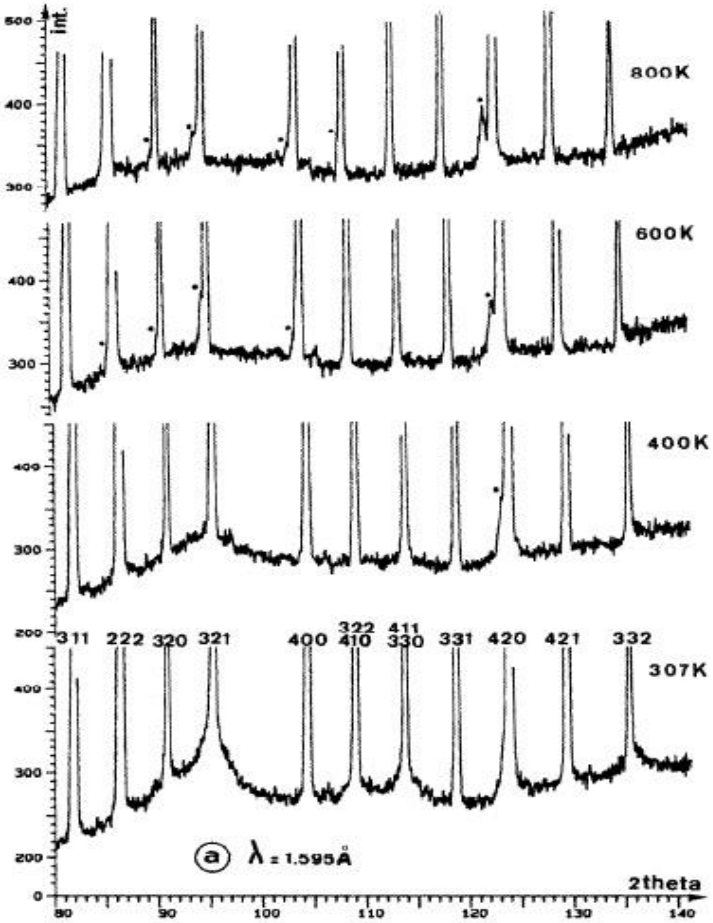

Рис. 19. Данные высокотемпературной нейтронографии для соединения $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. Символ * соответствует кислород-дефицитной фазе $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_{3-\delta}$, формирующейся при высоких температурах [90].

Полученные данные согласуются с измерениями температурной зависимости оптического коэффициента отражения, который является линейным при температурах выше 600 К [92]. При низких температурах наблюдалось отклонение от линейности, которое связано с изменением коэффициента отражения, возникающим из-за локальной спонтанной поляризации внутри PNR. Позднее существование PNR подтвердилось с помощью неупругого диффузного рассеяния нейтронов [93-96]. В PMN возникает значительное диффузное рассеяние при температурах ниже T_B, при этом интенсивность диффузного рассеяния увеличивается с уменьшением температуры. Похожий эффект наблюдается при рассеянии, вызванном сегнетоэлектрическими флуктуациями, однако в случае сегнетоэлектрических релаксоров наблюдается важное отличие: форма зависимости волнового вектора отклоняется от Лоренцовской [96]. Это означает, что PNR более компактны, чем сегнетоэлектрические флуктуации в классических сегнетоэлектриках и характеризуются более четкими границами. Корреляции длины атомных смещений, которые вносят вклад в диффузное рассеяние, являются мерой PNR и могут быть определены из подобных экспериментов. Согласно данным нейтронного диффузного неупругого рассеяния высокого разрешения при высоких температурах размеры PNR в PMN очень малы ~1.5 нм и не зависят от температуры [97]. Ниже 300K размеры PNR увеличиваются и при 10К составляют значение ~7 нм (рис. 20). Самый значительный рост наблюдается вблизи температуры замерзания. При температуре замерзания наблюдается резкое падение числа PNR, по-видимому, из-за слияния маленьких PNR в большие. Ниже этой температуры число PNR не изменяется.

Строение PMN при комнатной температуре также изучалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В работе [98] обнаружены упорядоченные области, соответствующие составу $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$. Эти упорядоченные нанообласти (chemical nanoregions – CNR или chemical ordered regions – COR) представляют собой кластеры с размерами 2-5 нм, распределённые в разупорядоченной матрице (рис. 21).

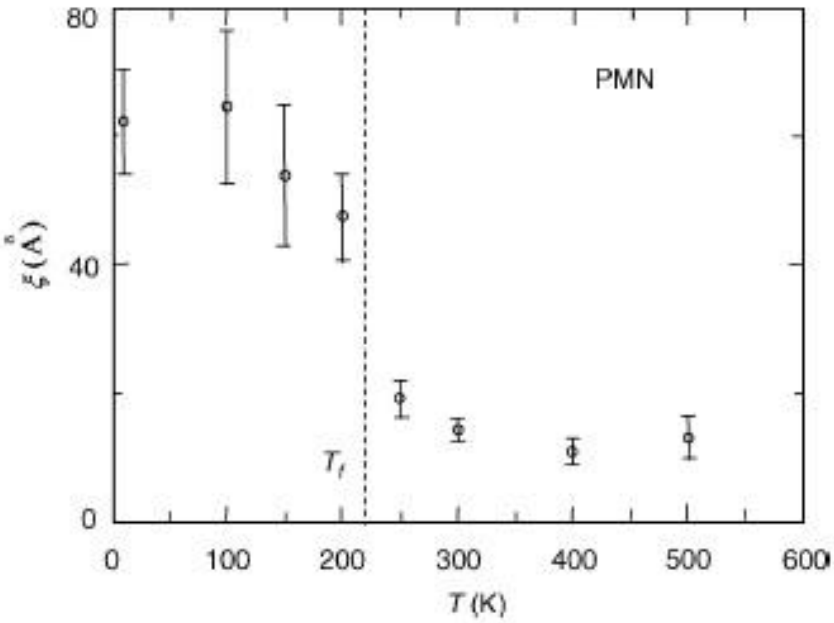

Рис. 20. Средний размер PNR в $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (определенный с помощью неупругого нейтронного рассеяния) в зависимости от температуры. Вертикальная пунктирная линия соответствует температуре замерзания [97].

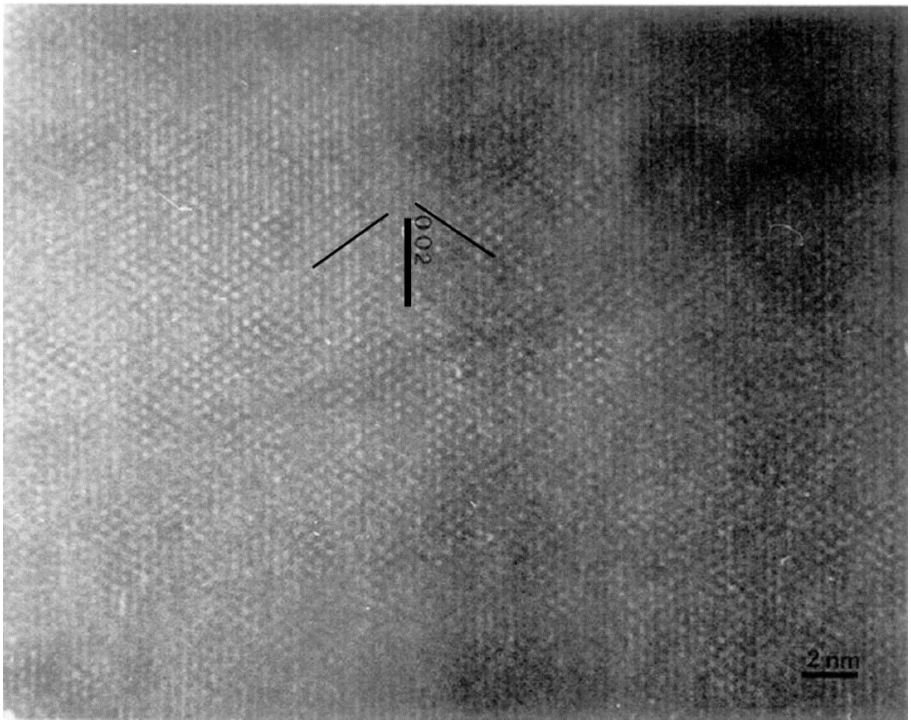

Рис. 21. Микрофотография высокого разрешения соединения $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, демонстрирующая упорядоченные и разупорядоченные области. Направление плоскостей (002) показано жирной линией, направление плоскостей (111) – тонкой линией [98].

Результаты аномального рентгеновского рассеяния показали, что CNR в PMN имеют изотропную форму, и их размер не значительно изменяется в температурном интервале 15-800К [99]. Такая структурная модель получила название модели пространственного заряда, поскольку предполагает существование отрицательно-заряженных композиционно-упорядоченных нестехиометрических нанообластей и положительно заряженной разупорядоченной матрицы.

Однако в работах [100, 101] обнаружен другой тип упорядочения в PMN. Так с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показано, что соотношение Mg/Nb одинаково в CNR и разупорядоченной матрице. В результате чего была предложена еще одна структурная модель “случайных позиций”, в которой в одной B-подрешётке все позиции занимают катионы B^{5+}, а в другой катионы B^{5+} и B^{2+} случайным образом занимают позиции в соотношении 2:1. По-видимому, степень и способ упорядочения зависит от способа приготовления и термической истории образцов.

Существование CNR также показано для релаксоров состава $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и др. Экспериментальным подтверждением существования CNR, как правило, являются наличие слабых диффузных сверхструктурных рефлексов на дифракционных картинах [102], а также результаты исследования антиферромагнитного упорядочения для соединений, содержащих магнитные ионы [103]. Сверхструктурные рефлексы, как правило, имеют очень маленькую интенсивность из-за близости рассеивающих способностей упорядочивающихся ионов и малости упорядоченных областей, что также приводит к размытию рефлексов. Наличию CNR отводится важная роль в современных моделях релаксоров. Считается, что композиционная неоднородность в виде CNR приводит к возникновению случайных локальных электрических полей и механических напряжений, которые в свою очередь приводят к формированию PNR [104]. Следует отметить, что полное упорядочение приводит к подавлению релаксорных свойств [105-107]. Перовскиты с высокой степенью упорядочения проявляют свойства классических сегнетоэлектриков, а в неупорядоченном состоянии релаксорные свойства. Таким образом, степень композиционного беспорядка значительно влияет на свойства сегнетоэлектриков.

С помощью допирования гетеровалентными катионами можно варьировать свойства классический сегнетоэлектрик - сегнетоэлектрическиий релаксор. В работе [108] изучалось поведение классического сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ при допировании ионами Ta^{5+}, Nb^{5+} и Mg^{2+}. Согласно полученным данным, в области концентрации допанта $0<x<0.1$ наблюдается постепенное размытие максимума диэлектрической проницаемости (рис. 22b). По данным рентгеновской дифракции структуры соединений $(1-x)BaTiO_3$ – $(x)BaMg_{1/3}M_{2/3}O_3$ (M=Ta, Nb) в интервале $0<x<0.05$ с увеличением x переходят из тетрагональной в кубическую модификацию, что проявляется, как постепенное вырождение тетрагональных искажений, характерных для $BaTiO_3$ (рис. 22a). Для соединений с $0.05<x<0.1$, характеризующихся структурой кубического перовскита, возникает релаксационный характер температурной зависимости максимума диэлектрической проницаемости, что указывает на переход соединений в релаксорное состояние. Дальнейшее увеличение $x>0.1$ приводит к расслоению систем на две фазы, и пик диэлектрической проницаемости пропадает.

Составы, попадающие по содержанию допанта в промежуточную область, характеризуются специфическим поведением: одновременно сочетают в себе свойства классического сегнетоэлектрика и сегнетоэлектрического релаксора. С одной стороны, такие соединения испытывают фазовый переход в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние [109], а с другой стороны, обладают частотной дисперсией максимума диэлектрической проницаемости, что говорит о наличии PNR выше температуры фазового перехода. При этом такие соединения обладают меньшей частной дисперсией максимума диэлектрической проницаемости по сравнению с сегнетоэлектрическими релаксорами, не испытывающими перехода в упорядоченное состояние с дальним порядком.

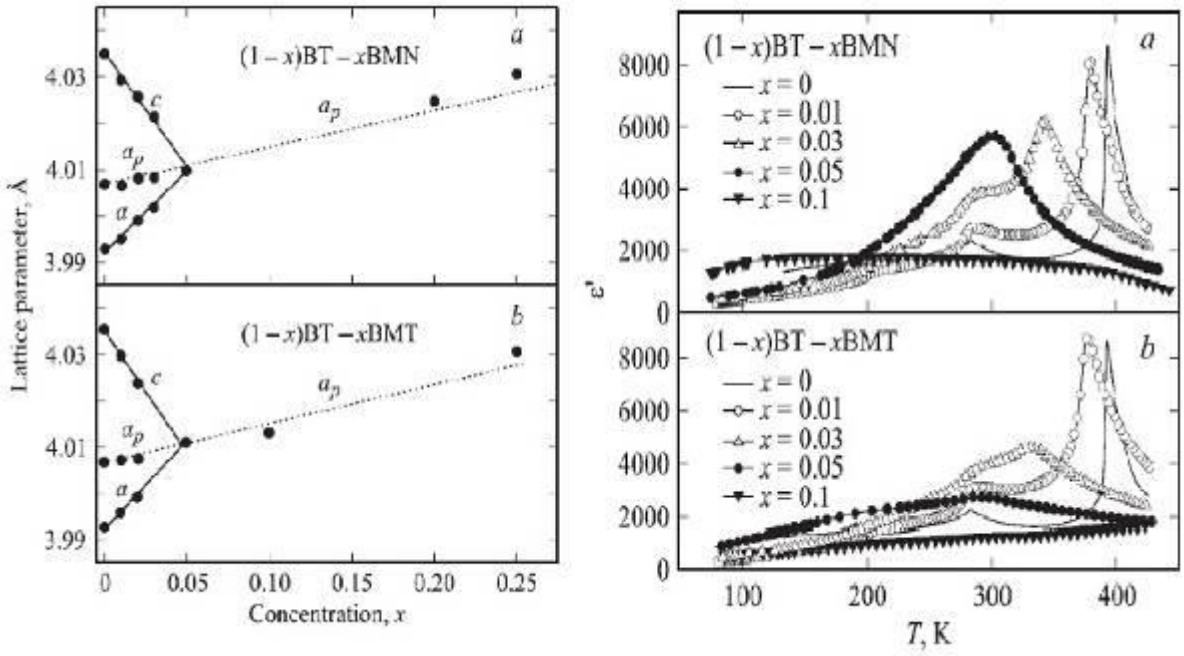

Рис. 22. Концентрационная зависимость параметров решетки a и c тетрагональной фазы и параметра a_p приведенной ($x \leq 0.5$) и истинной ($x > 0.5$) кубических ячеек (a) и температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости на частоте 1 kHz (b) для систем $(1\text{-}x)BaTiO_3 – (x)BaMg_{1/3}M_{2/3}O_3$ (M=Ta, Nb) [108].

Недавние исследования строения высокотемпературной параэлектрической фазы показали существование PNR (в узком температурном интервале) вблизи температуры Кюри и в классических сегнетоэлектриках. Исследование высокотемпературного строения классических сегнетоэлектриков $BaTiO_3$ и $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ с помощью Рамановского и Бриллюэновского рассеяния указывает на существование динамических PNR вблизи температуры фазового перехода, при этом по мере приближения к температуре фазового перехода размеры PNR резко возрастают, образуя микродвойниковую текстуру, характерную для сегнетоэлектриков [87]. Кроме того, в кристаллах $BaTiO_3$ выше температуры Кюри, обнаруживается сигнал второй гармоники, который наблюдается в том случае, если в объеме кристалла присутствуют фрагменты нецентросимметричной фазы [110].

Существуют различные подходы, объясняющие формирование PNR [85]. Все они схематично могут быть разделены на две категории. Модели первой категории рассматривают PNR как результат локальных фазовых переходов или фазовых флуктуаций таких, что кристалл состоит из наноразмерных полярных островков, вкрапленных в кубическую матрицу, в которой симметрия остается неизменной (рис.

23a) [111, 112]. Модели второй категории предполагают, что переход происходит во всех областях кристалла, и кристалл состоит из низкосимметричных нанодоменов, разделенных доменными стенками, а не областями с кубической структурой (рис. 23b) [113, 114]. Одна из самых известных моделей первой категории разработана Смоленским и Исуповым [111]. В этой модели предполагается, что композиционный беспорядок, обусловленный присутствием различных ионов, провоцируют пространственные флуктуации. Поскольку температура Кюри зависит от концентрации, ожидаются пространственные локальные флуктуации температуры Кюри. Предполагается, что при охлаждении локальный сегнетоэлектрический фазовый переход происходит сначала в тех областях, где температура Кюри выше, при этом другие части кристалла остаются в параэлектрической фазе. Поэтому PNR – это просто области с повышенной температурой Кюри. К моделям второй категории относится модель, подробно описанная в [113]. Каждый замещенный атом возмущает окружающую его решетку-хозяина в конечном объеме, формируя в нем полярный кластер. Размеры кластеров растут с понижением температуры и достигают максимального размера при температуре Кюри. Если концентрация кластеров становиться слишком большой, так что они не могут достичь их максимального (критического) размера, то происходит переход в неэргодическое состояние. Если же концентрация кластеров недостаточна велика, и они могут достичь максимального размера, то происходит переход в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние.

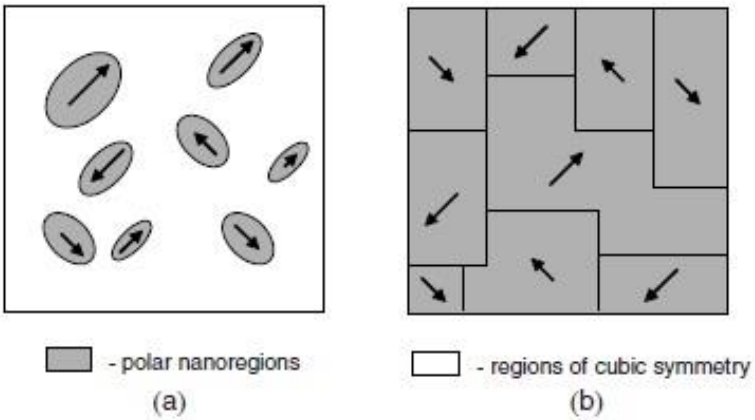

Рис. 23. Схематичное представление распределения PNR в сегнетоэлектрических релаксорах в соответствии с различными моделями [85].

1.3.3. Фазовые переходы в сегнетоэластиках

Родственным явлением с сегнетоэлектричеством является сегнетоэластичность, где при фазовом переходе вместо областей со спонтанной поляризацией возникают области со спонтанной деформацией кристаллической решетки относительно исходной, которая может быть переориентирована приложенными к кристаллу внешними механическими напряжениями [115]. Чтобы скомпенсировать механические напряжения, возникающие за счет деформации кристаллической решетки относительно исходной, сегнетоэластик разбивается на сегнетоэластичные домены таким образом, чтобы суммарная деформация образца с учетом ее знаков в каждом домене равнялась нулю (рис. 24). Домены - это области сегнетоэластика с постоянным значением спонтанной деформации, различающиеся направлением спонтанной деформации. Разбиение кристалла на домены при этом соответствует минимуму упругой энергии кристалла.

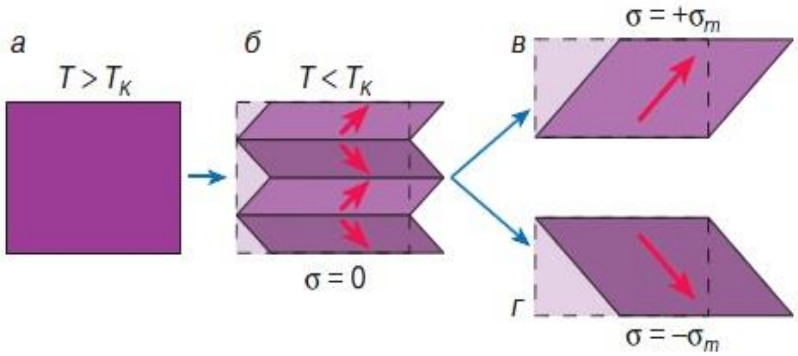

Рис. 24. Схематичное изображение возникновения (а, б) и перестройки (б-в, б-г) доменной структуры в сегнетоэластичном кристалле [115].

Причины образования доменной структуры сегнетоэластиков на сегодняшний день не совсем ясны. Аналогия с сегнетоэлектриками и ферромагнетиками оказывается здесь бессильной. Дело в том, что в сегнетоэластиках нет аналога деполяризующего или размагничивающего поля, поэтому нет энергетического стимула разбиения на домены. В однородном поле механических напряжений для незажатого (свободного) кристалла равновесным является монодоменное состояние. Согласно гипотезе, высказанной А.Л. Ройтбурдом, роль деполяризующего поля в сегнетоэластиках играют неоднородные внутренние напряжения, возникающие в кристалле при переходе через точку Кюри и распространяющиеся на большие расстояния. Возникающие напряжения становятся существенно меньше, когда

кристалл ниже температуры Кюри разбивается на домены с различной собственной деформацией. При определенной толщине доменов происходит исчезновение дальнодействующих упругих напряжений, то есть процесс разбиения на домены является энергетически выгодным.

Как упоминалось ранее, существует отдельный тип сегнетоэластичных фазовых переходов, при которых происходит изменение точечной симметрии (с изменением кристаллической системы). Поскольку симметрия точечной группы новой сегнетоэластичной фазы является подгруппой исходной высокотемпературной фазы, то сформированные в результате фазового перехода энергетически эквивалентные доменные состояния связанны между собой элементами симметрии, потерянными в результате фазового перехода. Таким образом, сравнивая группу симметрии исходной и новой фаз можно получить информацию об ожидаемой доменной структуре. Такой подход называется теоретико-групповым анализом [116]. Допустим, точечная группа симметрии исходной высокосимметричной фазы (фаза прототипа) G, а симметрия точечной группы новой сегнетоэластичной фазы F. Тогда, зная G и F, можно определить число возможных ориентаций доменов и операции симметрии, связывающие эти состояния. Если F точечная группа доменной ориентации D_1, тогда все остальные доменные ориентации могут быть получены применением операций симметрии точеной группы G, не принадлежащих группе F, к доменной ориентации D_1. Это означает, что каждая доменная ориентация D_j связана с соответствующим левым смежным классом H_j подгруппы F. Тогда G можно выразить, как:

$$G=H_1+H_2+\ldots+H_j+\ldots+H_q, \qquad (1.2)$$

где j=1,…, q. Число q возможных доменных ориентаций в сегнетоэластичной фазе определяется как отношение порядка точечной группы фазы прототипа к порядку точечной группы сегнетоэластичной фазы.

К числу широко известных сегнетоэластиков относятся кристаллы ортофосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$, молибдата гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$, дигидрофосфата калия KH_2PO_4. Известны также сегнетоэластики со структурой фергюсонита и стибиотанталита. Встречаются среди сегнетоэластиков также и перовскитоподобные оксиды, например, $BaTiO_3$, являющийся одновременно сегнетоэластиком и сегнетоэлектриком. При этом

границы между сегнетоэластичными доменами одновременно являются границами, разделяющие сегнетоэлектрические домены [117]. В работах [118-120] показано, что оксиды на основе $LaCoO_3$ и $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ со смешанной кислород-электронной проводимостью также являются сегнетоэластиками.

С помощью *in situ* высокотемпературной просвечивающей электронной микроскопии в работе [118] изучена динамика микроструктуры в исходном соединении $LaCoO_3$ и в его производных, допированных ионами кальция, при переходе из высокосимметричной кубической фазы $Pm\bar{3}m$ в ромбоэдрическую фазу $R\bar{3}c$. При понижении температуры наблюдалось образование двойников различного типа, таких как параллельные домены, ориентированные друг к другу под углом 180°; клинообразные двойники и длинные ламели, а так же твидовые структуры (рис. 25).

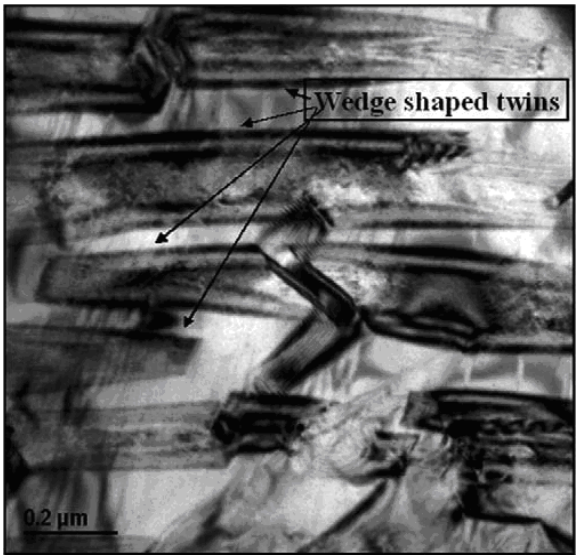

Рис. 25. Микрофотография, демонстрирующая наличие микродвойниковой структуры в сегнетоэластической фазе перовскита $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ [118].

Характерным признаком сегнетоэластиков является переориентация доменов при приложении внешнего механического напряжения определенной величины. В поле внешних механических напряжений домены становятся энергетически неэквивалентными: более выгодно ориентированные относительно внешнего напряжения домены растут за счет менее энергетически выгодных. Устанавливается новая доменная структура, соответствующая данному значению внешнего поля. В прозрачных сегнетоэластичных кристаллах переориентацию доменов легко отследить с помощью оптического поляризационного микроскопа, тогда как для непрозрачных соединений это является более сложной задачей. Так, в работе [119] были изучены

упругие свойства спеченных керамических брусков $LaCoO_3$ и его производного $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ при механическом сжатии и с помощью индентирования. На полученных кривых “нагрузки-разгрузки” при индентировании и механическом одноосном сжатии присутствовали небольшие плато (рис. 26), наличие которых может быть связано как с переориентацией доменов, так и с растрескиванием керамического материала. Чтобы исключить растрескивание образца, авторы отсняли рентгенограмму исследуемого образца до и после механического сжатия. Согласно полученным данным в результате сжатия структурных изменений не обнаружено, при этом наблюдается текстурный эффект. Соотношение интенсивностей дублета (110/104) до сжатия составляло значение 1.03, что соответствует случайным ориентациям доменов, а после сжатия - 1.78 (рис. 26). Таким образом, формирование текстуры при одноосном сжатии в спеченном керамическом образце, свидетельствует о наличии сегнетоэластичности в керамике на основе $LaCoO_3$.

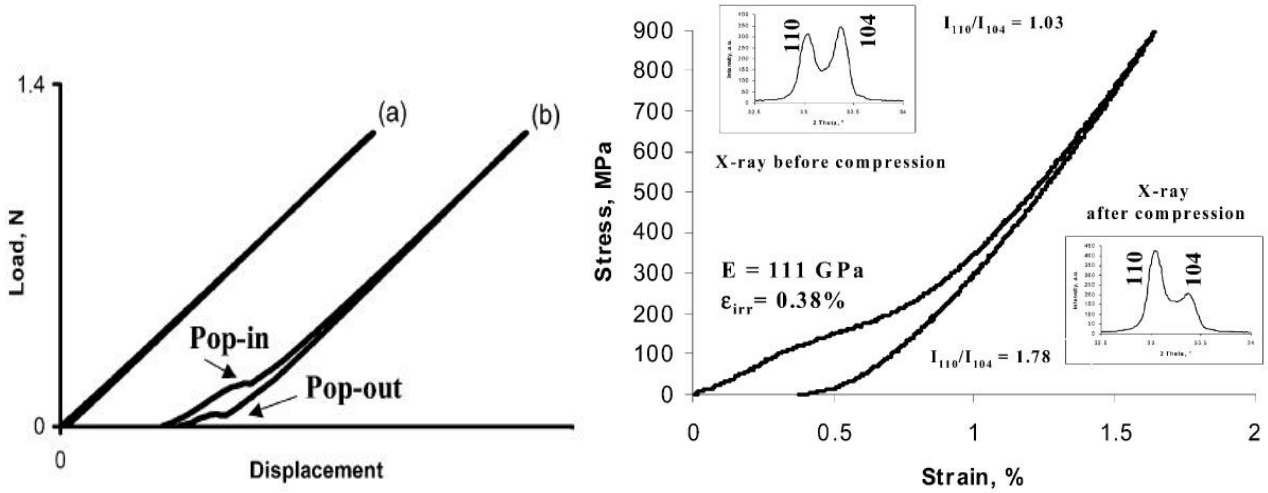

Рис. 26. Кривые нагрузки-разгрузки для $LaCoO_3$(a) и $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$(b), полученные в ходе индентирования (слева). Зависимость деформации от напряжения при механическом сжатии керамики $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ (справа) [119].

В работе [120] с помощью резонансной ультразвуковой спектроскопии исследовались упругие свойства нестехиометрических перовскитов состава $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) в температурном интервале от 20°C до 1000°C. Для образцов $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ при понижении температуры характерен фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую модификацию. Ниже температуры фазового перехода авторы наблюдали нелинейную зависимость деформации от прикладываемого механического напряжения, в то время как выше температуры

фазового перехода наблюдалась линейная зависимость. На основании чего, авторы сделали вывод, что соединения $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) являются сегнетоэластиками.

Таким образом, к характерным признакам сегнетоэластиков относятся: 1) формирование доменной структуры в результате фазового перехода, сопровождающегося понижением точечной симметрии (с изменением сингонии); 2) переориентация доменов под действием внешнего механического напряжения. Несмотря на то, что сегнетоэластики и сегнетоэлектрики были открыты примерно в одно время, на сегодняшний день сегнетоэлектрические материалы более подробно изучены, что вероятно связано с их широкой областью применения. В связи с близкой природой явлений сегнетоэлектричества и сегнетоэластичности можно полагать, что представления, развитые для сегнетоэлектриков, можно распространить на сегнетоэластики. Для более глубокого понимания природы высокой кислородной подвижности в СКЭП оксидах со структурой перовскита необходимо принять во внимание тот факт, что перовскиты со смешанной проводимостью относятся к классу сегнетоэластиков. В свою очередь близость явлений сегнетоэлектричества и сегнетоэластичности позволяет предположить, что введение композиционного и зарядового беспорядка в структуру перовскита сегнетоэластиков сопровождается образованием сегнетоэластичных релаксоров.

Необходимо особо отметить, что в данной работе, используя термин “сегнетоэластический релаксор”, мы тем самым пытаемся подчеркнуть сходство микроструктурных особенностей и специфики фазовых переходов для сегнетоэлектрических и сегнетоэластических материалов. При этом мы отдаем отчет в отличии их электронных свойств: сегнетоэлектрики являются диэлектриками со специфическими поляризационными свойствами, в то время как СКЭП перовскиты обладают электронной проводимостью.

1.4. Влияние доменной структуры на функциональные свойства перовскитоподобных оксидов

Наличие микродоменной текстуры может оказывать существенное влияние на функциональные свойства сегнетоэластичных материалов. Если структурный фазовый переход понижает кристаллографическую симметрию материала, то тогда

двойниковые границы будут действовать как локализованные псевдосимметрии, связывающие одно доменное состояние с другим с помощью потерянных элементов симметрии. В связи с этим локальная атомная структура доменных границ будет отличаться от объемной структуры, и, как следствие, химические и транспортные свойства доменных стенок также будут отличаться от объемных свойств. Lee и соавторы в работе [121] исследовали факторы, которые могут повлиять на транспортные свойства доменных стенок. Наряду с изменением геометрии атомных связей, обнаружено, что плотность, электрический заряд и концентрация точечных дефектов также могут существенно различаться в объеме и в доменных стенках. Так, например, некоторые сегнетоэлектрики со структурой перовскита, одновременно являющиеся сегнетоэластиками, демонстрируют аномально высокие пъезоэлектрические коэффициенты и значения диэлектрической проницаемости [122]. В ферромагнитных сплавах и CMR (Colossal Magnetoresistance) манганитах наблюдается пиннинг магнитных доменных стенок сегнетоэластичными доменными стенками, в то время как топология магнитных доменов оказывает существенное влияние на их транспортные свойства и магнетосопротивление [123].

Кроме того, анализ литературных данных показывает, что многие соединения, обладающие высокими транспортными свойствами, одновременно являются сегнетоэластиками. Для высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, являющегося сегнетоэластиком, было показано, что сегнетоэластичные нанодомены оказывают существенное влияние на электрический транспорт и магнитные свойства [124]. В работах [125, 126] показано, что протонные проводники на основе кислых солей $MeHXO_4$ и $Me_3H(XO_4)_2$ (Me=K, Rb, Cs, NH_4; X=S, Se) также являются сегнетоэластиками. В некоторых экспериментах обнаружена облегченная диффузия ионов вдоль сегнетоэластичных доменных границ [127]. В связи с этим, некоторые авторы полагают, что высокая ионная проводимость в ионных проводниках на основе сегнетоэластиков $LaGaO_3$ и ZrO_2 со структурой флюорита обусловлена дополнительной миграцией кислорода вдоль вакансий, локализованных на сегнетоэластичных доменных стенках [128]. Предпочтительное расположение кислородных вакансий на доменных границах в перовскитоподобных сегнетоэластиках демонстрируется в работе [129], где для сегнетоэластика $CaTiO_3$ показано, что размещение кислородных вакансий на двойниковых границах является

энергетически более выгодным (ΔE=1.2 эВ), чем размещение кислородных вакансий в объеме.

Примечательной особенностью сегнетоэластичных материалов с точки зрения транспортных свойств является то, что доменные границы могут двигаться за счет термической и механической активации. Под воздействием динамических механических возбуждений или вследствие термической обработки спонтанные напряжения релаксируют различными способами. В связи с этим выделяют три различных режима механического поведения доменов: режим замороженных доменов при температурах $T<T_f$, параэластичный режим при температурах $T>T_к$ и суперпараэластичный режим при температурах $T_f<T<T_к$. В параэластичном режиме отсутствует спонтанная деформация и на доменные стенки не действуют силы со стороны полей высокосимметричной фазы. Суперэластичный режим соответствует низкому времени отклика эластичных релаксаций сегнетоупругих доменных стенок на температурные нагрузки (в отличие от режима замороженных доменов) и наблюдается между температурой Кюри $T_к$ и температурой активации движения доменных границ T_f [130]. В суперэластичном режиме модуль упругости существенно уменьшается до его «релаксированного» значения и энергия деформации рассеивается на внутреннее трение, вследствие взаимодействий «стенка-стенка», «стенка-дефект», «стенка-поверхность». Ниже температуры T_f движение доменов затруднено, поскольку за характерный период приложения динамической силы доменным стенкам не хватает энергии, чтобы активировать процесс движения и преодолеть силы внутреннего трения.

Harrison и соавторы в работах [130-132] исследовали суперэластичность в сложных оксидах со структурой перовскита в зависимости от температуры, частоты и состава. В данных работах экспериментально измеренный модуль Юнга представлен в виде комплексного числа, что позволило определить модуль упругости и тангенс угла диэлектрических потерь. На рис. 27 представлена температурная зависимость этих характеристик для соединения $LaAlO_3$ [131]. Резкое падение модуля упругости ниже температуры 823К связано с образованием двойниковой микроструктуры в результате фазового перехода из кубической в ромбоэдрическую модификацию. При охлаждении $LaAlO_3$ переходит в суперэластичный режим и остается в таком состоянии в широком интервале температур. При достижении температуры

замерзания суперэластичность исчезает, что связывают с пиннингом доменных стенок дефектами структуры. В работе [132] для поликристаллической системы $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ с фазовым переходом из кубической в тетрагональную модификацию наблюдалось схожее поведение, при этом суперэластичность пропадала при x=0.03. Самой вероятной причиной такого поведения является химическая гетерогенность в образце, по-видимому, ионы Ca в доменных стенках приводят к сильному пиннингу доменных стенок. В обеих системах энергия активации движения доменных стенок составляет значение ~ 85-105 кДж*моль$^{-1}$, что сравнимо с энергией активации диффузии кислородных атомов в кристаллической решетке перовскита. В связи с чем, Harrison и соавторы предположили, что с высокой вероятностью именно кислородные вакансии выступают в качестве структурных дефектов, осуществляющих пинниг сегнетоэластичных доменных стенок в $LaAlO_3$ и $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ перовскитах ниже температуры замерзания. В работе [133] также демонстрируется, что подвижность сегнетоэластических доменов в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ограничена подвижностью кислородных атомов.

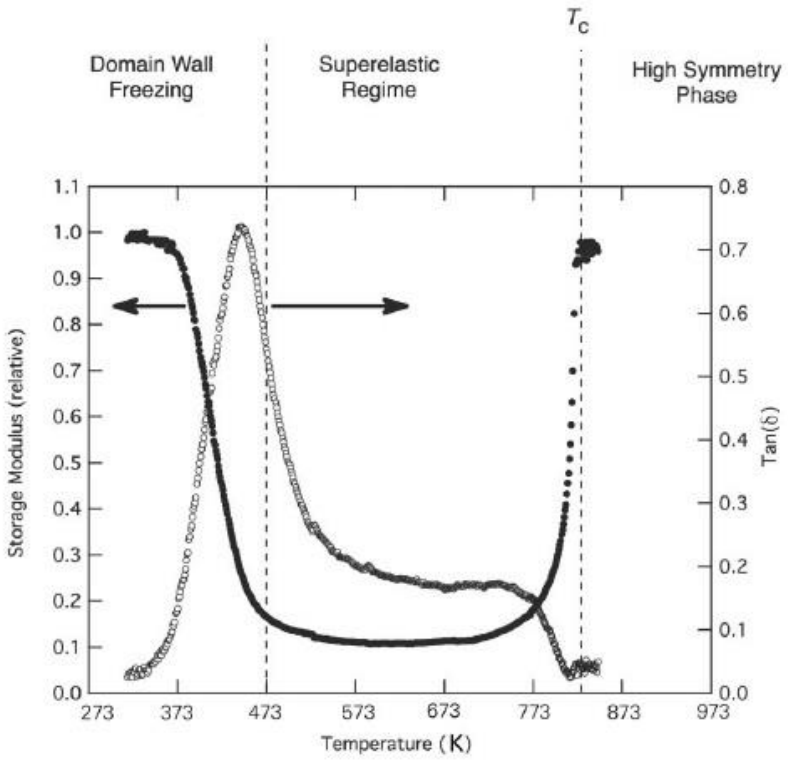

Рис. 27. Нормированный модуль упругости (левая ось) и тангенс диэлектрических потерь tan δ (правая ось) как функции от температуры для соединения $LaAlO_3$ [132].

Таким образом, наличие доменов и доменных стенок с их специфическими свойствами существенно влияет на функциональные свойства перовскитоподобных материалов. Облегченная диффузия ионов кислорода вдоль сегнетоэластичных доменных стенок, а также их высокая подвижность (в суперпараэластичном режиме) представляет большой интерес с точки зрения разработки СКЭП материалов с высокими транспортными свойствами.

Заключение к главе 1

Нестехиометрические перовскиты $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, характеризуются высокими значениями кислородных потоков через кислород-проницаемые мембраны. При этом использование материалов на основе этих соединений в различных технологических процессах ограничено в виду ряда недостатков таких, как низкая стабильность в CO_2 и при пониженных парциальных давлениях кислорода, а также наличие нежелательных фазовых переходов, негативно сказывающихся на транспортных и механических свойствах СКЭП материалов. Введение высокозарядных допантов (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}) в структуру перовскитов $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ является перспективной стратегией по регулированию функциональных свойств этих материалов, поскольку позволяет повысить химическую и термомеханическую стабильность материалов, а также увеличить значения кислородной проводимости и кислородных потоков. В литературе отсутствуют систематические исследования в данной области. На наш взгляд, для более глубокого понимания механизма влияния на функциональные свойства СКЭП оксидов допирования B^{5+} и B^{6+} катионами необходимо принять во внимание тот факт, что перовскиты со смешанной проводимостью могут являться сегнетоэластиками, а Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) являются сегнетоактивными катионами. Подход к СКЭП оксидам как сегнетоэластикам позволяет воспользоваться моделями и представлениями о динамическом и статическом наноструктурировании (эргодическом и неэргодическом состояниях), размытых фазовых переходах, динамике кристаллической решетки и т.д., развитыми для родственного класса соединений – сегнетоэлектриков. Это открывает новые возможности для более глубокого понимания природы их высокой кислородной подвижности, как при

высоких, так и при низких температурах, целенаправленного модифицирования транспортных и термомеханических свойств практически важных материалов.

Анализ литературы показал, что в нестехиометрическом перовските $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, обладающем рекордно высокими кислородными потоками, происходит фазовый переход из высокотемпературной фазы перовскита в низкотемпературную фазу браунмиллерита с понижением точечной симметрии, что является одним из признаков сегнетоэластичности. Поэтому данное соединение было выбрано в качестве объекта исследования. В качестве допантов были выбраны сегнетоактивные катионы M (V)=Nb^{5+}, Ta^{5+}.

<u>Целью работы</u> является исследование фазовых превращений и строения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0 \leq x \leq 0.1$) перовскитов со смешанной кислород-электронной проводимостью для развития представлений о СКЭП оксидах как о сегнетоэластиках и создания научных основ для целенаправленного регулирования их функциональных свойств путем допирования сегнетоактивными катионами.

Для этого были поставлены следующие **задачи**:

1. микроскопическое исследование и теоретический анализ доменной структуры в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, а также исследование ее поведения под действием механической нагрузки с целью установления сегнетоэластичной природы фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;
2. исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$;
3. получение фазовых диаграмм для нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$);
4. изучение влияния композиционного беспорядка, создаваемого путем допирования $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ сегнетоактивными высокозарядными катионами Nb/Ta(V), на динамику сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;
5. исследование строения высоко- и низкотемпературных фаз в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) в зависимости от концентрации высокозарядных допантов и кислородной стехиометрии.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Методы синтеза перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta)

Исследуемые соединения были синтезированы керамическим методом из соответствующих оксидов и карбоната стронция согласно уравнению реакции:

$$SrCO_3 + 0.1Fe_2O_3 + (0.267-x/3)Co_3O_4 + x/2M_2O_5 \rightarrow SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta} + CO_2 \qquad (2.1)$$

где M=Nb, Ta; $0 \leq x \leq 0.1$.

Стехиометрическую смесь реагентов (из расчета на 15г конечного продукта) перемешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением мелющих тел 20g в течение 30 сек с добавлением этилового спирта (1 мл на грамм смеси) для улучшения гомогенизации смеси порошков. Смесь прокаливали при 900ºС в течение 7 часов для удаления CO_2, затем, предварительно измельчая в ступке, снова гомогенизировали в мельнице в течение 30 сек. Измельченный порошок прессовали в таблетки и повторно отжигали в течение 6 часов при температурах, представленных в таблице 2.

Таблица 2. Температуры повторного отжига $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) в зависимости от состава ($V_{нагрева}$= 250 º/час; $V_{охлаждения}$= 150 º/час).

Соединение		Температура, °С
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	x=0	1215
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$	x=0.02	1235
	x=0.05	1260
	x=0.10	1290
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$	x=0.03	1260
	x=0.05	1270
	x=0.07	1290
	x=0.10	1310

Для изменения кислородной стехиометрии использовали различную термическую обработку образцов: (а) медленное охлаждение в печи на воздухе $V_{охлаждения}$= 150 º/час; (б) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°С в атмосфере с низким $pO_2 \sim 10^{-4}$ атм в течение 2 ч с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры; (в) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°С в атмосфере с низким $pO_2 \sim 10^{-7}$ атм в течение 6 ч с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры; (г) отжиг $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.54}$ в

проточном реакторе, оснащенном YSZ датчиком кислорода, в потоке He до достижения равновесия с газовой фазой ($pO_2=10^{-5}$ атм) при температурах 900°C, 1000°C, 1050°C.

Для исследования поведения доменной структуры под действием механической нагрузки из порошка $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ получен образец в виде цилиндра методом горячего прессования при температуре 500°C с последующим охлаждением под одноосной нагрузкой 50МПа в атмосфере аргона.

2.2. Определение содержания кислорода в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta)

Содержание кислорода в исследуемых соединениях определяли методом йодометрического титрования. Для этого был приготовлен рабочий раствор тиосульфата натрия растворением содержимого ампулы стандарт-титра $Na_2S_2O_5\times5H_2O$ в тщательно прокипяченной дистиллированной воде (~0,02N). Стандартизация приготовленного раствора тиосульфата натрия проводилась с помощью раствора первичного стандарта дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Далее 30-50 мг исследуемого вещества растворяли в конических колбах в 0.7N HCl в присутствии 1.5 г KI в потоке инертного газа (Ar).

Содержание кислорода в нестехиометрических перовскитах $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) определяется степенью окисления катионов железа и кобальта. При восстановлении анионами йода катионы Co^{3+} и Co^{4+} переходят в Co^{2+} , а катионы Fe^{4+} и Fe^{3+} переходит в Fe^{2+}. Обозначим катионы Co^{3+} и Fe^{3+}, как B^{3+}, а катионы Co^{4+} и Fe^{4+}, как B^{4+}. При составлении уравнения реакции необходимо учесть, что оксид тантала Ta_2O_5 не растворим в воде и кислотах, а оксид ниобия Nb_2O_5 мало растворим. Тогда, протекающую реакцию можно представить в следующем виде:

$$2Sr^{2+}B_z^{4+}\,B_{1-x-z}^{3+}M_x^{5+}O_{2.5+x+z/2} + 2(1-x+z)I^- + 2(5+z-3x)H^+ \rightarrow$$

$$2Sr^{2+} + 2(1-x)B^{2+} + xM_2O_5\downarrow + (1-x+z)I_2 + (5+z-3x)H_2O \qquad (2.2)$$

В процессе растворения образца образуется молекулярный йод I_2, в результате чего раствор окрашивается в коричневый цвет. Образующийся йод титруют раствором тиосульфата натрия до приобретения раствором лимонно-желтого цвета. Протекающая окислительно-восстановительная реакция может быть представлена, как:

$$(1\text{-}x+z)I_2 + 2(1\text{-}x+z)S_2O_3^- \rightarrow 2(1\text{-}x+z)I^- + (1\text{-}x+z)S_4O_6^{2-} \quad (2.3)$$

в результате которой ярко-окрашенный элементарный йод переходит в бесцветный ион I^-. Далее к раствору добавляется в качестве индикатора добавлялся 1% раствор крахмала, образующего с оставшимся йодом ярко-фиолетовый комплекс. Окраска возникает от ничтожных количеств свободного йода, что обусловливает высокую степень чувствительности йодометрических определений. Точка эквивалентности фиксируется в момент полного обесцвечивании раствора.

Поскольку объем затраченного на титрование раствора тиосульфата пропорционален количеству выделившегося в ходе реакции йода и, соответственно, содержанию ионов металлов B^{3+} и B^{4+} в анализируемой пробе, то можно записать уравнение:

$$NV = (1 - x + z)\frac{(m_{пробы} - m_{M_2O_5})}{M''+8z} \quad (2.4)$$

где $m_{пробы}$ – масса навески исследуемого вещества, V – объем титранта, N – нормальная концентрация титранта.

$$M'' = M' - xM_{Ta/Nb} - 5x/2M_O \quad (2.5)$$

где M′ – молярная масса пробы для $Sr^{2+}B_{1-x}^{3+}M_x^{5+}O_{2.5+x}$. Следовательно, уравнение для z запишется в виде:

$$z = \frac{NVM'' - x(m_{пробы} - m_{M_2O_5})}{m_{пробы} - m_{M_2O_5} - 0.5NVM_0} \quad (2.6)$$

где *c* и *V* – концентрация и объем титранта, *M* – молярная масса пробы [134].

2.3. Электрохимические методики исследования нестехиометрических перовскитов со смешанной проводимостью при комнатной температуре

Поскольку нестехиометрические перовскиты на основе феррита стронция обладают аномально высокими транспортными свойствами по кислороду, то они могут претерпевать объемное электрохимическое окисление (интеркаляцию кислорода – топотаксиальное окислительно-восстановительное внедрение кислорода в оксидную матрицу) [10, 11, 135].

Электрохимическое окисление образцов проводилось при анодной поляризации в гальваностатическом режиме в трех-электродной ячейке с 1М раствором КОН. Рабочий электрод представляет собой нанесенную на платиновую сетку смесь

исследуемого вещества (примерно 10-20 мг), ацетиленовой сажи (около 10 масс. %) для электропроводности и небольшого количества тефлона в качестве связующего элемента (не более 1 масс. %). Вспомогательный электрод представляет собой платиновую фольгу, в качестве электродов сравнения использовали хлор серебряный (Ag/AgCl) или ртутный (Hg/HgO) электроды. При прохождении постоянного тока через ячейку (0.25-0.3 мкА на 1мг вещества), если в системе нет побочных реакций, то весь ток, протекающий через систему, связан с интеркаляцией кислорода:

$$ABO_{3-\delta} + 2\delta OH^- \rightarrow ABO_3 + \delta H_2O + 2\delta e^- \qquad (2.7)$$

Интеркаляция кислорода приводит к изменению потенциала рабочего электрода относительно электрода сравнения. Регистрация изменения потенциала рабочего электрода от времени и лежит в основе электрохимического окисления в гальваностатическом режиме. Интегрируя ток, протекающий через ячейку, получаем количество перенесенного заряда *n*:

$$n = \frac{ItM}{zFm} \qquad (2.8)$$

где I – сила тока, t – время проведения эксперимента, M – молярная масса исследуемого вещества, z – заряд электронов, F – постоянная Фарадея, m – масса образца. Величина перенесенного заряда связана простым выражением с количеством внедренного кислорода $\delta = n/2$. Таким образом, можно получить зависимость потенциала рабочего электрода от количества перенесенного заряда «E – n(δ)» (рис. 28). Характер кривых окисления позволяет получить информацию о механизме внедрения кислорода (окисления) и кислородной стехиометрии промежуточных продуктов: наличие плато на кривой связано с образованием промежуточных продуктов в результате двухфазной реакции, в то время как монотонный рост потенциала от n отражает монофазный механизм окисления [10, 49]. Кроме того, зная массу исследуемого вещества и силу задаваемого тока, из выражения (2.8) можно рассчитать время необходимое для того, чтобы окислить исследуемого соединение до нужного значения кислородной стехиометрии. Так в данной работе с помощью электрохимического окисления получен ряд соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.05) с заданной кислородной стехиометрией.

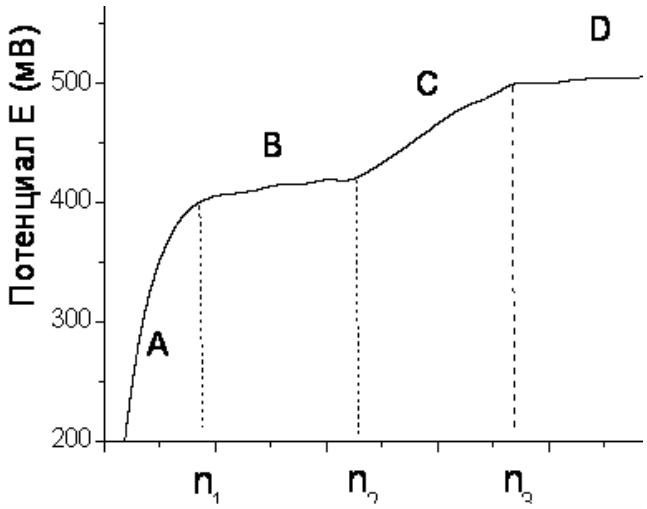

Рис. 28. Зависимость потенциала от перенесенного заряда n при гальваностатическом анодном окислении перовскитоподобных оксидов при комнатной температуре.

2.4. Рентгеновский анализ

Для определения фазового состава синтезированных образцов и исследования структуры полученных соединений использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с геометрией съемки по Брэггу-Брентано. При проведении экспериментов использовался энергодисперсионный детектор, что позволило избежать использования фильтров и монохроматора, которые ослабляют интенсивность результирующего излучения. Съёмка образцов проведена с использованием CuK_α-излучения в области углов 2θ от 10 до 75° с шагом 0.02°, время накопления в каждой точке составило 1 с.

Фазовый анализ проводили с помощью базы данных PDF-2 (2008 г.). Индицирование и уточнение параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов с использованием программ ”Поликристалл”[136] и “TOPAS” [137]. Уточнение структуры исследуемых соединений проводили с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда [138] с помощью программы Topas.

2.4.1. Определение параметров микроструктуры

Анализ интегральной ширины дифракционных линий является наиболее часто применяемым методом определения параметров наноструктуры ввиду его простоты, особенно если вместо интегральной ширины использовать ширину на половине

высоты максимума (далее полуширину) дифракционных линий, приблизительно считая, что интегральная ширина на 10% больше полуширины. С помощью этого метода можно разделять эффекты уширения дифракционных линий, обусловленные малым размером областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформациями, в ряде случаев оценить концентрацию дефектов упаковки [139].

Кристаллиты малого размера вызывают уширение дифракционных линий, и интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D\cos\theta} \tag{2.9}$$

где D- эффективный размер кристаллита, который зависит от его формы и направления [hkl] и связан с истинным размером через константу, β_s -интегральная ширина линии. Формула (2.9) называется формулой Шеррера и позволяет оценить размер частиц исходя из полуширины линии, если считать, что все уширение пика обусловлено только размерным эффектом.

Другой причиной уширения рентгеновских дифракционных пиков являются микродеформации кристаллической решетки. Если в результате пластической деформации в кристалле появились зоны сжатия и растяжения, можно условно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении [hkl] своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от d-Δd до d+Δd. В этом приближении каждый “блок” рассеивает рентгеновские лучи независимо от других “блоков” и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым. Выражение для интегральной ширины линии, размытой за счёт микродеформаций, имеет вид:

$$\beta_D = 4\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle tg\,\theta \tag{2.10}$$

Однако нередко случается, что уширения дифракционных пиков обусловлены одновременно двумя вышеперечисленными эффетками. Существуют различные методики, позволяющие разделить вклады в ширину линиий от этих двух эффектов. Наиболее распространенным является метод Вильямсона-Холла [139]. Метод основан

на том, что интегральные ширины дифракционных пиков при малых размерах частиц (ОКР) увеличиваются с ростом угла отражения обратно пропорционально *cos Θ*, в то время как при наличии микроискажений уширение растет прямо пропорционально *tg Θ*. Если полагать, что функции, описывающие уширение вследствие размерного эффекта и вследствие наличия микродеформаций, является функциями Коши-Лоренца, то интегральная ширина дифракционного пика, уширенного вследствие этих двух причин, является суммой полуширин двух компонент:

$$\beta = \frac{\lambda}{D\cos\theta} + 4\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle tg\,\theta \qquad (2.11)$$

Если обе компоненты являются функциями Гаусса, то следует складывать квадраты полуширин:

$$\beta^2 = \left(\frac{\lambda}{D\cos\theta} \right)^2 + \left(4\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle tg\,\theta \right)^2 \qquad (2.12)$$

Выражения (2.11) или (2.12), в зависимости от предположения о форме пика, используются для определения размеров ОКР и величин микродеформаций. Если провести прямую через серию экспериментально определенных значений $\beta cos\theta$ или $(\beta cos\theta)^2$, то угол наклона прямой будет пропорционален величине $\varepsilon = \Delta d/d$ или ε^2, а пересечение графика с осью ординат даст величину, обратно пропорциональную D или D^2 [139].

2.4.2. Высокотемпературные дифракционные исследования

In situ высокотемпературные дифракционные эксперименты были выполнены в высокотемпературной камере Anton Paar HTK-1200 на приборе Bruker D8 Advance (CuKα - излучение) в двух режимах: 1) в изостехиометрическом и 2) в изобарическом. В ходе измерений в изостехиометрическом режиме кислородную стехиометрию образцов поддерживали постоянной 3-δ=2.5, 2.52, 2.55 для соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+x}$, где x=0, 0.02, 0.05 соответственно. Для этого, согласно фазовым диаграммам, для каждой температуры в камере HTK-1200 с помощью смесителя газов УФНГС (СоЛо, Новосибирск) создавали необходимое парциальное давление кислорода pO_2 (табл. 3). В изобарическом режиме парциальное давление кислорода

pO_2~4.6*10^{-4} атм. поддерживали постоянным во всем интервале температур. Образцы выдерживали в камере до достижения заданного давления и температуры и отсутствия изменений в положении и интенсивности рефлексов.

Таблица 3. Температура и парциальное давление кислорода pO_2, соответствующие изостехиометрическому режиму, для соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+x}$ (x=0, 0.02, 0.05).

$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$		$SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$		$SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$	
T, °C	pO_2, атм	T, °C	pO_2, атм	T, °C	pO_2, атм
700	1.7*10^{-3}	600	1.86*10^{-4}	500	1.07*10^{-4}
730	8.5*10^{-3}	625	1.95*10^{-3}	525	1.66*10^{-4}
740	8.5*10^{-3}	650	3.55*10^{-3}	550	2.82*10^{-4}
750	8*10^{-3}	675	1.38*10^{-3}	575	3.55*10^{-4}
760	4.4*10^{-3}	700	6.6*10^{-4}	600	2.82*10^{-4}
770	1.95*10^{-3}	725	7.4*10^{-4}	625	3.55*10^{-4}
780	1.5*10^{-3}	750	1.34*10^{-3}	650	7.4*10^{-4}
800	3.06*10^{-3}	800	4.47*10^{-3}	700	3.63*10^{-3}
900	5.5*10^{-2}	900	3.09*10^{-2}	900	1.07*10^{-1}

2.4.3. Моделирование дифракционных картин

Классические методы рентгеноструктурного анализа поликристаллов, включая метод Ритвельда, базируются на представлениях о трехмерной периодической атомной структуре кристаллических материалов. При этом для нанокристаллических систем характерны различного рода локальные нарушения периодической структуры, что при обработке классическими методами нередко приводит к неверной интерпретации структурных параметров нанокристаллических систем. В данном случае широкое применение находят так называемые методы прямого моделирования дифракционных картин по формуле Дебая, которая позволяет рассчитать усредненную интенсивность для систем, состоящих из разориентированных наноразмерных кристаллитов. Формула Дебая задается следующим выражением:

$$I(s) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j-1}^{N} f_i(s) f_j(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \tag{2.13}$$

где s – вектор, определяющий любую точку в обратном пространстве; f_i, f_j – рассеивающие способности атомов i и j; r_{ij} – расстояние между атомами i и j. В свою очередь s определяется как:

$$s = 2\pi \sin\theta / n\lambda \qquad (2.\ 14)$$

Преимущество данного метода заключается в том, что при моделировании дифракционных картин можно рассчитывать усредненную интенсивность системы, состоящей из кристаллитов с различными типами упорядочений, с различной ориентацией и формой. В данной работе моделирование дифракционных картин по формуле Дебая было выполнено с помощью программы Defect, описанной в работе [140].

2.5. Мессбауэровская спектроскопия

В данной работе измерения проводились на установке NZ-640/2 (ВНР), температура источника и поглотителя поддерживались одинаковой (27°C). Значения химического сдвига определялись относительно α-Fe. Процентное содержание железа с различной степенью окисления и координацией рассчитывали из соотношения площадей пиков в спектрах. Исследования с помощью *in situ* высокотемпературной Мессбауэровской спектроскопии выполнены в температурном диапазоне $27<T<700$°C в условиях низкого парциального давления кислорода pO_2~$4.6*10^{-4}$ атм.

2.6. Просвечивающая электронная микроскопия

Для изучения микроструктуры исследуемых соединений использовалась просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Исследование образцов методом ПЭМВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 1.4 Å. Для исследования образцы были нанесены на медные сеточки, покрытые углеродным слоем, предварительно обработанные ультразвуковым диспергатором. Полученные микрофотографии обрабатывались с помощью программного обеспечения Digital Micrograph(TM) 3.6.5 Software.

2.7. Получение фазовых диаграмм “3-δ-T-pO_2”

Фазовые диаграммы получены непрерывной регистрацией зависимости кислородной стехиометрии 3-δ от парциального давления кислорода pO_2 в

изотермическом режиме в интервале температур 500-900°С при различных температурах. Определение зависимостей “3-δ-pO_2” было выполнено на специальной разработанной установке с проточным реактором, схема которой приведена на рис. 29 [72]. Экспериментальный реактор представлял собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 4 мм, помещенную в трубчатую печь. Исследуемое соединение в виде порошка (~1г) фракцией 56-63 мкм фиксировали в центре трубки с помощью кварцевой ваты.

Предварительно образец выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода pO_2=0.25 атм (смесь O_2/He) в потоке с суммарным расходом 100 мл/мин в течение 1 часа, после чего газ на входе в реактор заменялся на чистый гелий ($pO_2=10^{-5}$ атм). Парциальное давление кислорода pO_2 на выходе из реактора определяли с помощью кислородного датчика на основе стабилизированного иттрием оксида циркония согласно уравнению Нернста:

$$\ln\frac{pO_2}{p_{\text{ref}}} = -\frac{4\text{F}}{RT}(E - E_t) \qquad (2.15)$$

где p_{ref} – парциальное давление кислорода на воздухе; E, E_t - напряжение с датчика и термо-ЭДС датчика, соответственно; *T* – температура датчика кислорода, R– газовая постоянная, F– постоянная Фарадея. Температуру циркониевого датчика поддерживали с помощью терморегулятора при температуре 685°С. Напряжение на кислородном датчике измеряли с помощью милливольтметра с точностью до 0.01 мВ.

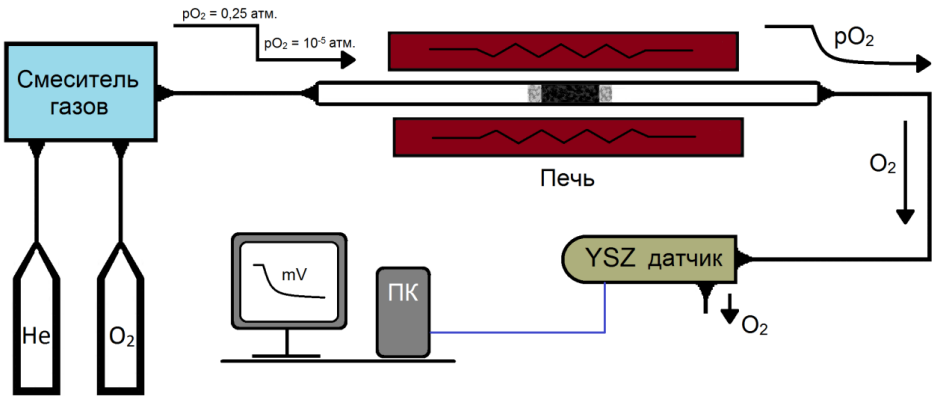

Рис. 29. Установка для измерения равновесных фазовых диаграмм для СИЭП оксидов.

Объемную скорость выделения кислорода из исследуемого порошка в потоке гелия определяли по формуле сложения газовых потоков:

$$\frac{pO_2}{p_0} = \frac{F_{O2}}{F_{O2} + F_{He}} \tag{2.16}$$

где F_{He} – расход гелия в мл/мин, F_{O2} - поток кислорода из образца в мл/мин, pO_2 - парциальное давление кислорода в атм, p_0 – абсолютное давление газовой смеси (1 атм). Поток кислорода F_{O2} на выходе из реактора определяли из выражения (2.16).

Для получения фазовых диаграмм выделение кислорода из образца проводили в квазиравновесном режиме. Для этого использовали образцы СКЭП оксидов с высокой поверхностью (порошкообразные) и низкие скорости потоков газа-носителя. Для определения квазиравновесного режима процесса выделения кислорода использовали математический критерий: экспериментальные кривые pO_2 – t должны допускать аффинное преобразование при нормировании времени на скорость расхода гелия (F_{He} [мл/мин]):

$$t^* \propto t \times F_{He}\ , \tag{2.17}$$

Измеряя квазиравновесное pO_2 над образцом и зная исходную стехиометрию образца определяли непрерывную зависимость $3\text{-}\delta$ – $lgpO_2$ при данной температуре из уравнения:

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W}\{J_{in}\int_0^t \frac{pO_2(t) - pO_{2in}(t)}{p - pO_2(t)}dt - \frac{V_r p}{RT}\ln\frac{p - pO_2(t)}{p - pO_2(0)}\} \tag{2.18}$$

Глава 3. Доменная структура и фазовые превращения браунмиллерита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$

3.1. Исследование доменной структуры браунмиллерита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$

Как упоминалось ранее, для соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в области давлений $5*10^{-4}<pO_2<10^{-2}$ атм и при температурах $T<780°C$ характерно наличие фазового перехода из высокотемпературной высокосимметричной фазы со структурой кубического перовскита (P) с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ в низкотемпературную низкосимметричную фазу со структурой ромбического браунмиллерита (BM) с пр. гр. Icmm. С точки зрения симметрийного подхода такой переход с изменением кристаллической системы относится к ферродисторсионным сегнетоэластичным фазовым переходам. Тогда согласно определению сегнетоэластиков фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» должен сопровождаться образованием в низкотемпературной фазе браунмиллерита доменной микроструктуры, которая переориентируется под действием механических напряжений. В данном разделе с помощью теоретико-группового анализа мы определили возможные ориентационные состояния сегнетоэластичных доменов и доменных стенок для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ браунмиллерита и сопоставили с реальной микроструктурой вещества, а также рассмотрели влияние внешнего механического напряжения на доменную микроструктуру.

3.1.1. Теоретическое рассмотрение

Потеря элементов симметрии в результате фазового перехода приводит к формированию в низкотемпературной фазе энергетически эквивалентных доменных состояний, связанных между собой элементами симметрии, утраченными по отношению к высокотемпературной фазе. При этом доменные состояния в низкотемпературной фазе включают в себя как ориентационные домены (двойники), образующиеся в результате потери элементов точечной симметрии, так и антифазные домены, образующиеся в результате потери элементов трансляционной симметрии. В данной работе мы ограничимся рассмотрением лишь ориентационных доменов. Таким образом, сравнивая группы точечной симметрии высокотемпературной и низкотемпературной фаз, можно определить разрешенные конфигурации доменных пар и операции симметрии, связывающие эти доменные состояния.

Согласно литературным данным высокотемпературная фаза $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ описывается структурой кубического перовскита с разупорядоченными кислородными вакансиями с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ [60, 61]. Однако для изоструктурного $SrFeO_{3-\delta}$ в работе [67] предполагается, что высокотемпературная фаза имеет структуру перовскита с пр. гр. $Fm\bar{3}c$. Поскольку в данной работе мы рассматриваем лишь точечную симметрию, для нас не важно, какой именно группой симметрии $Pm\bar{3}m$ или $Fm\bar{3}c$ обладает высокотемпературная фаза (для обеих групп точечная симметрия $m\bar{3}m$). Таким образом, фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» сопровождается снижением симметрии перовскитной ячейки с точечной группы $m\bar{3}m$ до точечной группы *mmm* в браунмиллеритной ячейке.

Таблица 4. Параметры доменной структуры в ромбической фазе $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$.

Доменная пара	Операции симметрии, связывающие доменные состояния	Ориентация доменных стенок в	
		ячейке браунмиллерита	ячейке перовскита
D_1-D_1	$1\ 2_y\ 2_{xz}\ 2_{-xz}$ $\bar{1}\ m_y\ m_{xz}\ m_{-xz}$	-	-
D_1-D_2	$\mathbf{m_x}\ \mathbf{2_z}\ 4_y\ 4^3_y\ \bar{4}_y\ \bar{4}^3_y$ $\mathbf{m_z}\ \mathbf{2_x}$	$(101)_{BM}$ $(10\bar{1})_{BM}$	$(001)_P$ $(100)_P$
D_1-D_3	$\mathbf{m_{xy}}\ \bar{3}_{-xy-z}\ 4_z\ \bar{4}_z\ 3_{-xy-z}$ $3_{x-y-z}\ \bar{3}_{x-y-z}\ \mathbf{2_{xy}}$	$(141)_{BM}$	$(110)_P$
D_1-D_4	$\mathbf{m_{-xy}}\ \bar{4}^3_z\ 3_{xyz}\ \bar{3}_{xyz}\ 4^3_z\ \bar{3}_{-x-yz}\ 3_{-x-yz}\ \mathbf{2_{-xy}}$	$(1\bar{4}1)_{BM}$	$(1\bar{1}0)_P$
D_1-D_5	$\mathbf{m_{yz}}\ \bar{3}^2_{-x-yz}\ 4^3_x\ \bar{3}^2_{-xy-z}\ \bar{4}^3_x\ 3^2_{-x-yz}$ $3^2_{-xy-z}\ \mathbf{2_{yz}}$	$(\bar{1}41)_{BM}$	$(011)_P$
D_1-D_6	$\mathbf{m_{-yz}}\ \bar{3}^2_{xyz}\ 4_x\ \bar{3}^2_{x-y-z}\ \bar{4}_x\ 3^2_{xyz}$ $3^2_{x-y-z}\ \mathbf{2_{-yz}}$	$(14\bar{1})_{BM}$	$(01\bar{1})_P$

Число возможных ориентационных доменов будет определяться, как отношение порядка точечной группы исходной фазы $m\bar{3}m$ (порядок группы 48) к

порядку точечной группы сегнетоэластичной фазы *mmm* (порядок группы 8) и равняется 6. Исходя из разложения на классы группы $m\bar{3}m$ исходной фазы по отношению к ее подгруппе *mmm*, мы определили элементы симметрии, связывающие доменные пары (таблица 4). Подробное описание этой процедуры приведено в [141].

Пространственные ориентации шести доменных состояний в ромбической сегнетоэластичной фазе, образующие пять пар доменов, представлены на рис. 30. Домены связаны с исходной фазой перовскита следующими ориентационными соотношениями:

D_1 – $[010]_{BM} \parallel [010]_P, [001]_{BM} \parallel [101]_P$; D_2 – $[010]_{BM} \parallel [010]_P, [001]_{BM} \parallel [\bar{1}01]_P$;

D_3 – $[010]_{BM} \parallel [\bar{1}00]_P, [001]_{BM} \parallel [0\bar{1}1]_P$; D_4– $[010]_{BM} \parallel [100]_P, [001]_{BM} \parallel [011]_P$;

D_5 - $[010]_{BM} \parallel [00\bar{1}]_P, [001]_{BM} \parallel [1\bar{1}0]_P$; D_6– $[010]_{BM} \parallel [001]_P, [001]_{BM} \parallel [110]_P$.

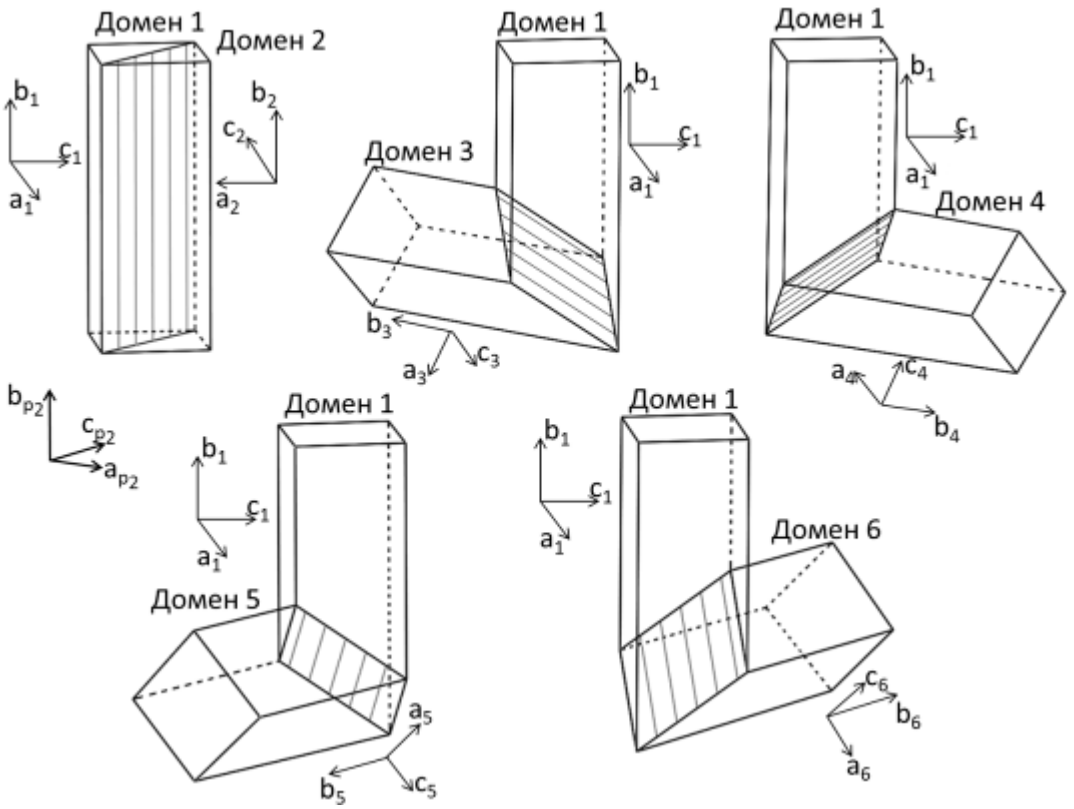

Рис. 30. Схематичное изображение пространственных ориентаций доменных пар D_1-D_2, D_1-D_3, D_1-D_4, D_1-D_5, D_1-D_6 в сегнетоэластичной фазе.

Границы между доменными парами (доменные стенки) представляют собой кристаллографические плоскости с фиксированными индексами Миллера и их ориентации в ячейках перовскита и браунмиллерита приведены в таблице 4. Поскольку домены D_1 и D_i (i=1…6) связаны плоскостью зеркального отражения,

полученные доменные пары могут быть описаны как двойники отражения. Однако среди элементов симметрии в результате разложения на классы присутствуют также оси 2-го порядка, поэтому полученные доменные пары также могут быть описаны с помощью аксиального двойникования, т. е. когда домены D_1 и D_i (i=1…6) связаны 180º поворотом вокруг выделенного направления. Следует отметить, что для пары D_1-D_2 возможны две ориентации доменной стенки $(101)_{ВМ}$ и $(10\bar{1})_{ВМ}$. $[100]_{ВМ}$ направление D_1 параллельно $[001]_{ВМ}$ направлению D_2, при этом направления $[010]_{ВМ}$ совпадают. Плоскости семейства $\{141\}_{ВМ}$ являются доменными стенками у оставшихся четырёх пар доменов (D_1-D_3, D_1-D_4, D_1-D_5 и D_1-D_6). В этих парах $<010>_{ВМ}$ направление одного домена параллельно $<101>_{ВМ}$ направлению соседа. Поэтому эти пары являются 90° двойниками.

Таким образом, с помощью теоретико-группового анализа, используемого для ферроиков, определены ориентации доменов и доменных стенок, образование которых возможно в результате фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ [142].

3.1.2. Электронно-микроскопическое исследование

Для изучения реальной микроструктуры использовался образец $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$, полученный в ходе быстрого охлаждения от высоких температур в атмосфере с pO_2~10^{-4} атм. Данные рентгеновской дифракции показали, что $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ образец имеет ромбическую структуру браунмиллерита (PDF2008, №01-082-2446) с параметрами решетки: a=5.608(1) Å, b=15.881(4) Å, c=5.475(1) Å и размерами ОКР более 100 нм.

Согласно данным Мессбауэровской спектроскопии $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ браунмиллерит является антиферромагнетиком; Мессбауэровский спектр исследуемого образца состоит из двух магнитно-упорядоченных компонент, отвечающих ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях (рис. 31), что согласуется с данными работы [65].

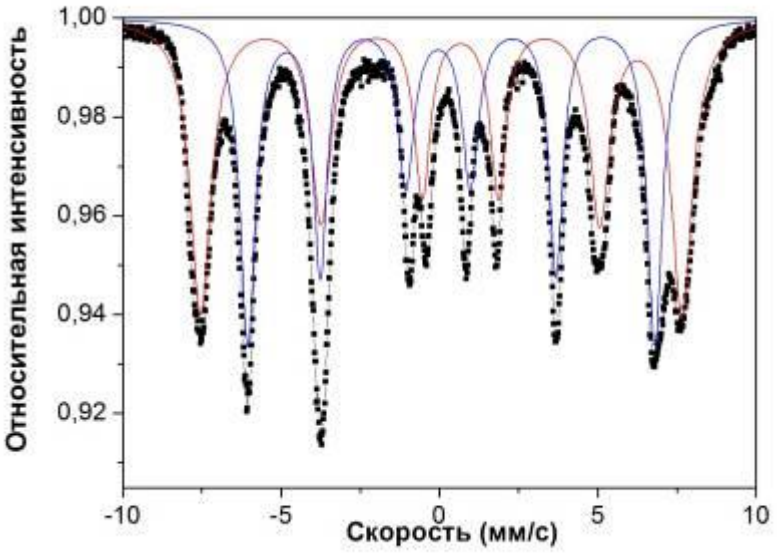

Рис. 31. Мессбауэровский спектр соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48.}$ Красная линия соответствует компоненте, отвечающей ионам Fe^{3+} в октаэдрических позициях, синяя линия соответствует компоненте, отвечающей ионам Fe^{3+} в тетраэдрических позициях.

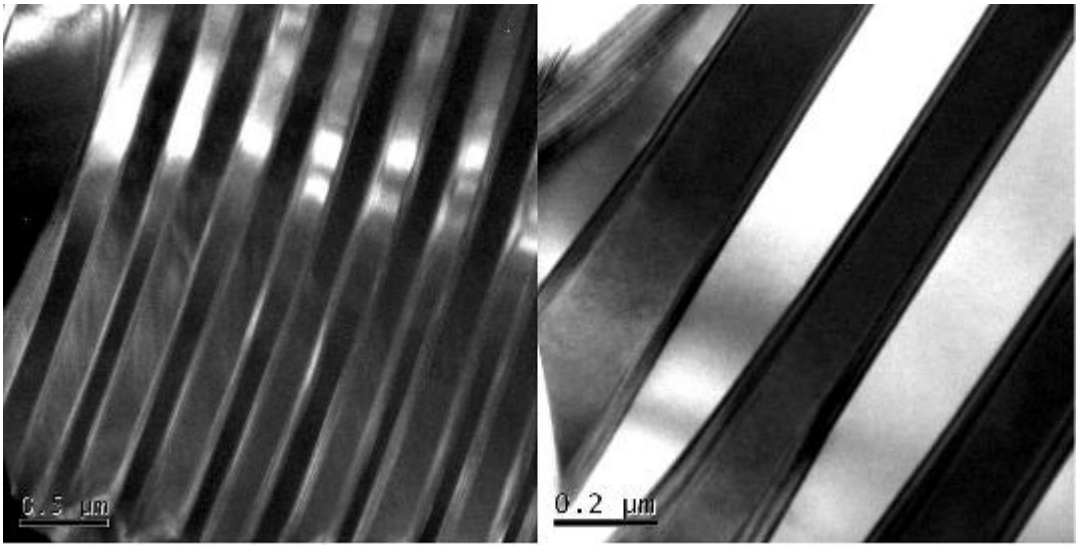

Рис. 32. Микрофотографии, демонстрирующие регулярную ламеллярную текстуру в браунмиллерите $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48(1)}$.

На микрофотографиях образца $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ наблюдается характерная для сегнетоэластиков регулярная ламеллярная текстура с шириной полос от 60 до 260 нм (рис. 32). На рис. 33 приведена микрофотография высокого разрешения, демонстрирующая границу между двумя полосами. В каждом из доменов отчётливо наблюдаются плоскости $(020)_{BM}$, характерные для …OTOT'…. последовательности

октаэдрических и тетраэдрических слоев структуры браунмиллерита, когерентно соединяющиеся на границе под углом близким к 90°. Доменная стенка является плоскостью зеркального отражения. Таким образом, наблюдаемая ламеллярная текстура образована когерентно сочлененными 90° двойниками.

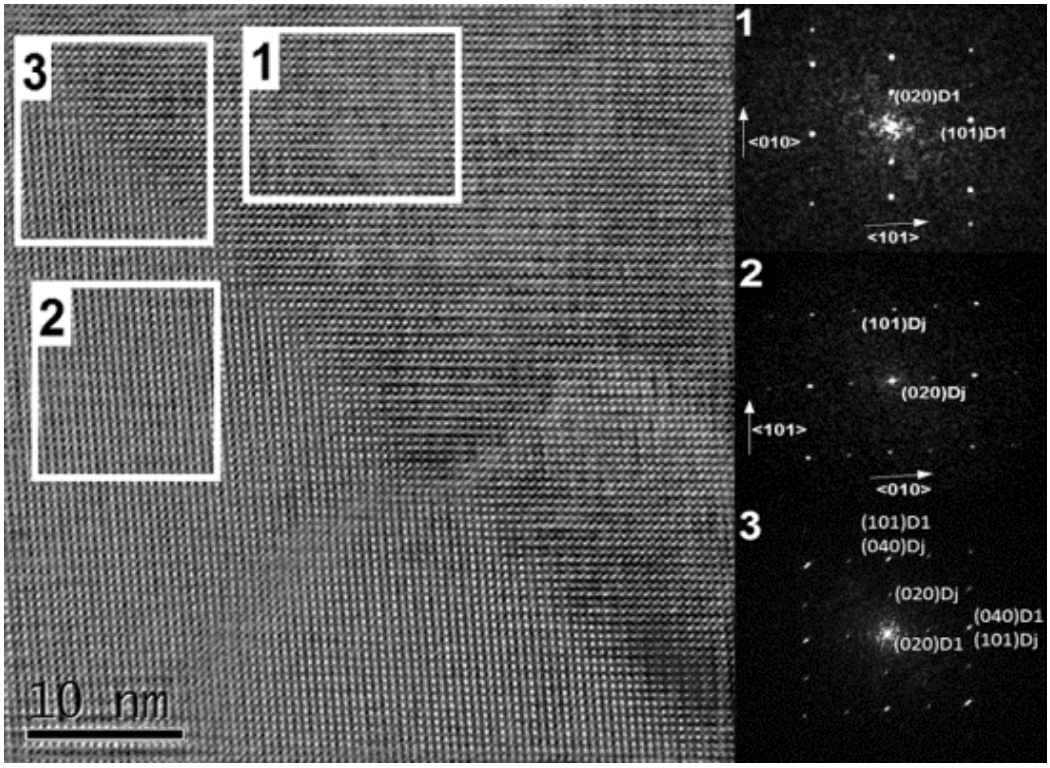

Рис. 33. Микрофотография высокого разрешения и Фурье-преобразование выделенных областей, демонстрирующие двойниковую границу в браунмиллерите $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$.

Рефлексы, полученные быстрым Фурье-преобразованием выделенных областей 1 и 2 (рис. 33), могут быть проиндицированы в одной из проекций семейства плоскостей $<101>_{BM}$ ромбической структуры браунмиллерита. Предположим, что направление электронного пучка соответствует направлению $[\bar{1}01]_{BM}$ обоих доменов D_1 и D_j, тогда они сочленены таким образом, что направление одного браунмиллеритного домена $[010]_{D1}$ (вдоль которого осуществляется …OTOT'… упорядочение) совпадает с направлением $[101]_{Dj}$ второго домена (рис. 33, область 3). Поскольку на дифракционной картине, полученной быстрым Фурье-преобразованием области 3 (рис. 33), диффузное размытие рефлексов $(040)_{D1}/(101)_{Dj}$ и $(101)_{D1}/(040)_{Dj}$ составляет не более 1º, то угол между доменами практически совпадает с углом между направлениями $[010]_{BM}$ и $[101]_{BM}$, который в браунмиллеритной структуре равен 90º.

Согласно данным теоретико-группового анализа домены, наблюдаемые на рис. 33, соответствуют доменным ориентациям D_1 и D_j (j=3…6). При этом если наблюдаемая доменная пара соответствует доменным парам D_1-D_3 или D_1- D_4, тогда направление, вдоль которого рассматривается доменная пара, соответствует $[\bar{1}01]_{ВМ}/[10\bar{1}]_{ВМ}$, а если доменным парам D_1- D_5 или D_1- D_6, тогда направление, вдоль которого рассматривается доменная пара, соответствует $[101]_{ВМ}/[\bar{1}0\bar{1}]_{ВМ}$.

Рис. 34 демонстрирует когерентное сочленение браунмиллеритных доменов в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ в другой проекции. Рефлексы, полученные быстрым Фурье-преобразованием выделенной области 1, соответствуют рефлексам структуры браунмиллерита, ориентированной относительно электронного пучка вдоль одного из диагональных направлений $<101>_{ВМ}$. Рефлексы, полученные быстрым Фурье-преобразованием выделенной области 2, могут быть проиндицированы в структуре браунмиллерита, ориентированной относительно электронного пучка вдоль направления $<010>_{ВМ.}$ Однако в такой проекции структуру браунмиллерита сложно отличить от структуры перовскита поскольку видны рефлексы только от перовскитной субячейки. По данным йодометрического титрования в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ отсутствует избыточный кислород, необходимый для формирования фазы перовскита. Таким образом, на рис. 34 мы наблюдаем браунмиллеритные домены, в которых направление $<101>_{ВМ}$ одного домена параллельно $<010>_{ВМ}$ направлению другого домена. Эту доменную пару также можно отнести к доменным ориентациям D_1 и D_j (j=3…6).

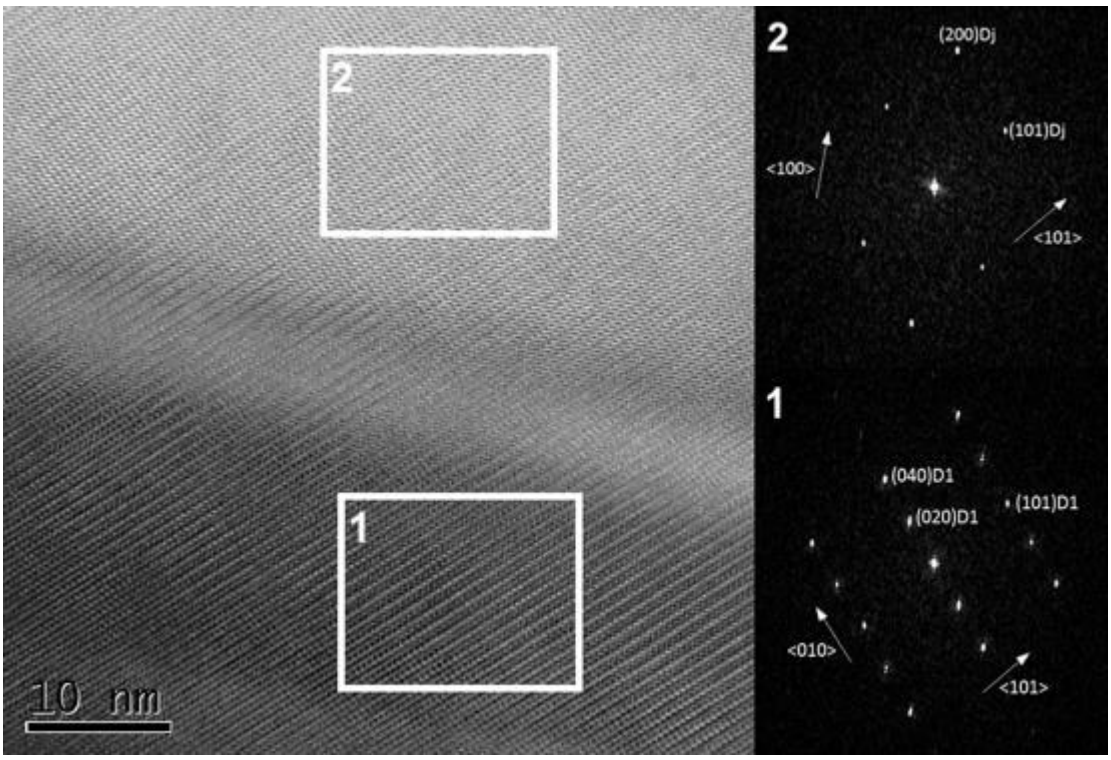

Рис. 34. Микрофотография высокого разрешения и Фурье-преобразование выделенных областей, демонстрирующие двойниковую границу в браунмиллерите $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$.

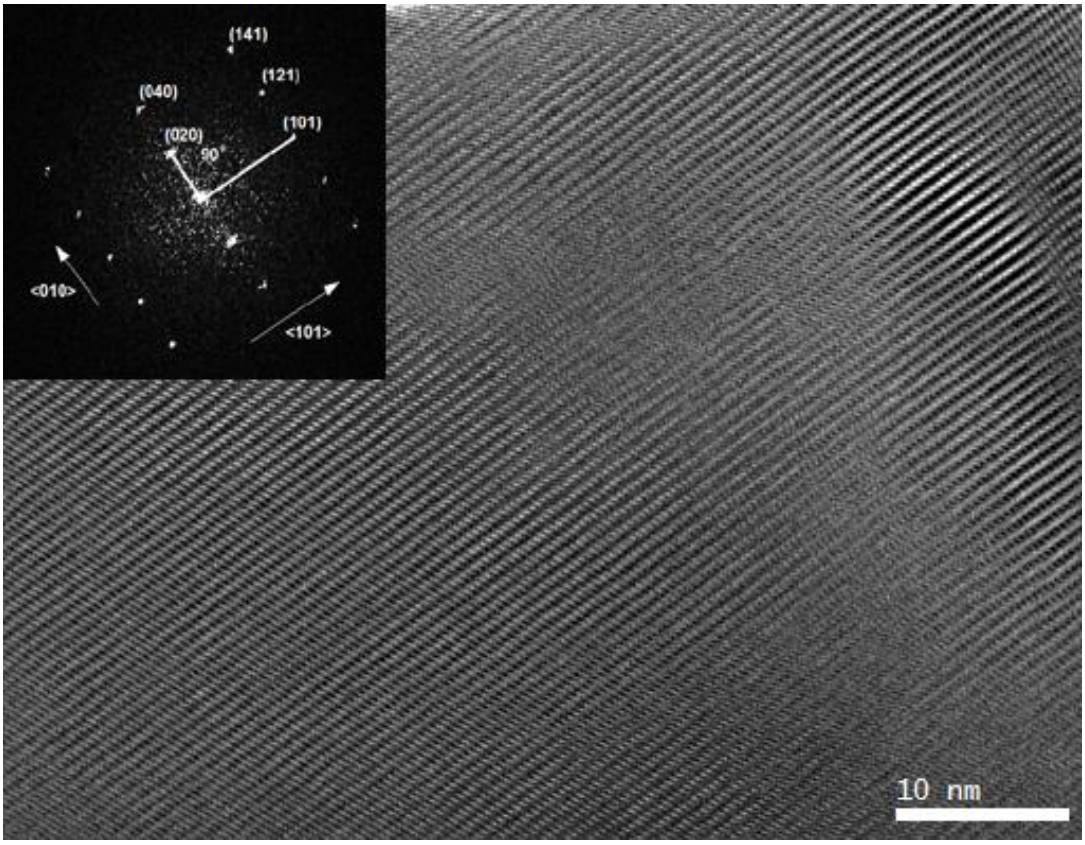

Рис. 35. Микрофотография высокого разрешения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ со структурой браунмиллерита вдали от двойниковых границ.

Следует отметить, что на дифракционных картинах, полученных быстрым Фурье-преобразованием (рис. 33, 34), наблюдается искажение ромбической ячейки браунмиллерита вдоль одного из направлений главной диагонали, так что $\alpha'=\gamma'=85.5°$ и $\beta'=88°$. Однако подобные искажения наблюдаются лишь вблизи двойниковых границ. Вдали от двойниковых границ искажения решетки не наблюдается, браунмиллеритная ячейка является строго ромбической ($\alpha=\beta=\gamma\approx90°$) (рис. 35).

Наблюдаемые искажения вблизи границ в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ могут быть обусловлены несоответствием решеток браунмиллеритных доменов на двойниковых границах, связанным с ромбическим искажением ячейки структуры браунмиллерита. Неравенство параметров *a* и *c* браунмиллеритной решетки приводит к тому, что направление $[010]_{BM}$ домена D_1 не полностью совпадает с направлением $[101]_{BM}$ другого домена D_j (j=3…6) (рис. 36). Согласно теоретической оценке, выполненной на основе значений параметров решетки, полученных из данных рентгеновской дифракции, угол φ между направлениями $[010]D_1/D_j$ и $[101]D_j/D_1$ составляет значения 0.7°.

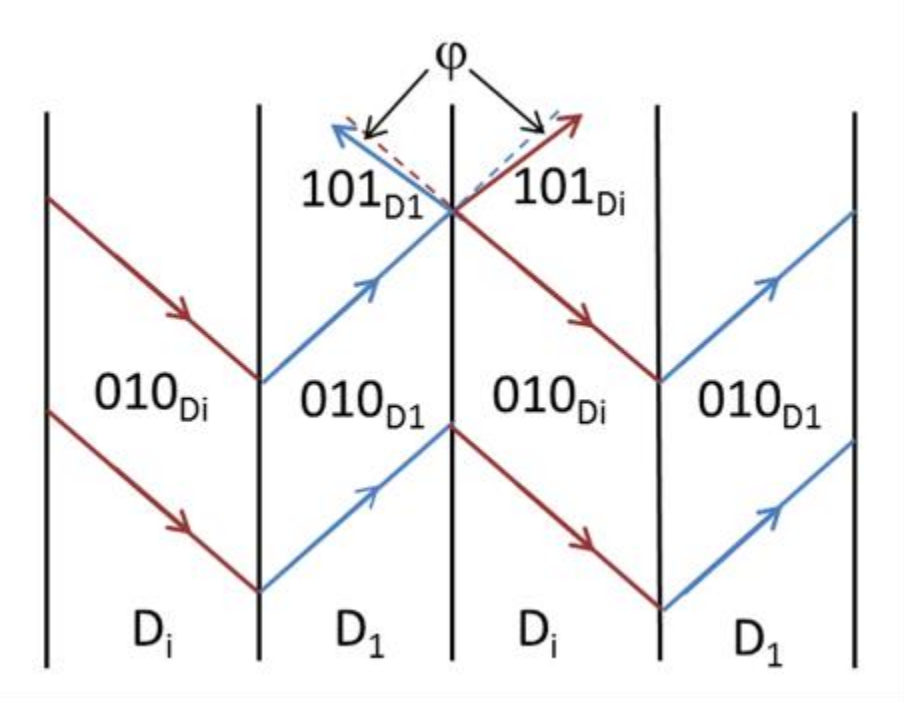

Рис. 36. Схематичное изображение, демонстрирующее несоответствие направлений $[010]D_1/[101]D_j$ и $[101]D_j/[010]D_1$, возникающее при переходе от одного домена к другому.

Кроме того, наблюдаемое искажение решетки вблизи двойниковых границ может быть связано, как с отклонением падающего электронного пучка от нормали

по отношению к исследуемым плоскостям частиц, так и с наличием кислородных вакансий, которые согласно литературным данным локализуются на доменных границах и могут приводить к искажению структуры вблизи доменных границ [71].

Таким образом, теоретические данные согласуются с экспериментальными: предсказанные теоретически доменные пары D_1-D_3, D_1-D_4, D_1-D_5, D_1-D_6 с двойниковыми плоскостями $(141)_{ВМ}$, $(1\bar{4}1)_{ВМ}$, $(14\bar{1})_{ВМ}$, $(\bar{1}41)_{ВМ}$, соответственно (рис. 30, табл. 4), наблюдаются экспериментально (рис. 32-34) [142].

3.1.3. Переориентация доменов под действием механической нагрузки

Характерным признаком сегнетоэластиков является переориентация доменов при приложении внешней механической нагрузки определенной величины. Для того, чтобы определить происходит ли переориентация доменов в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ из порошка исследуемого соединения со структурой браунмиллерита был получен образец в виде цилиндра методом горячего прессования при температуре 500°C с последующим охлаждением под одноосной нагрузкой 50МПа в атмосфере аргона. Рентгенограммы, зарегистрированные со стороны основания и с боковой поверхности полученного цилиндра, представлены на рис. 37. Согласно полученным данным, в обоих случаях наблюдается структура браунмиллерита, при этом существенно различается соотношение интенсивностей рефлексов $(141)_{ВМ}$ и $(002)_{ВМ}$. Так отношение интенсивностей I_{141}/I_{002} при съемке со стороны основания составляет значение 2.21, в то время как с боковой поверхности 5.51. Измерение отношений интенсивности рефлексов $(141)_{ВМ}$ и $(002)_{ВМ}$ к другим рефлексам показало, что интенсивность рефлекса $(002)_{ВМ}$ возрастает при съемке цилиндра со стороны основания и уменьшается при съемке цилиндра с боковой поверхности. Поскольку исследуемое вещество представляло собой спеченную керамику, наблюдаемый текстурный эффект может быть обусловлен лишь переориентацией доменов.

Согласно литературным данным переход «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ сопровождается растяжением перовскитной субячейки вдоль направления главных осей $a_{ВМ}$ и $b_{ВМ}$, и сжатием вдоль оси $c_{ВМ}$ [62]. Таким образом, при приложении нагрузки наиболее выгодной становится ориентация доменов, при которой ось нагрузки совпадает с направлением $[001]_{ВМ}$, характеризующимся минимальным параметром решетки. Вследствие чего, перпендикулярно оси нагрузки

в исследуемом цилиндре возникает преимущественная ориентация в направлении $[001]_{ВМ}$, что и приводит к увеличению интенсивности рефлекса $(002)_{ВМ}$ при съемке цилиндра со стороны основания. Поскольку домены, ориентированы под углом 90° к друг другу, при съемке цилиндра с боковой поверхности наоборот наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса $(002)_{ВМ}$.

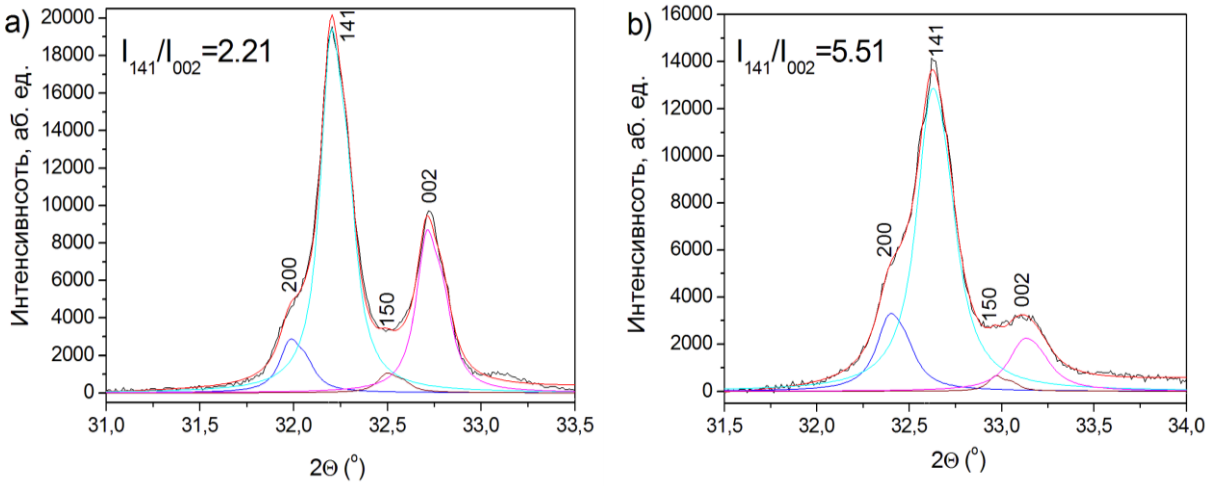

Рис. 37. Рентгенограммы, зарегистрированные со стороны основания (a) и с боковой поверхности (b) цилиндра, полученного из порошка $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ со структурой браунмиллерита методом горячего прессования при 500°C с последующим охлаждением в атмосфере аргона под одноосной нагрузкой 50МПа.

Далее полученный цилиндр снова был нагрет до 900°C в атмосфере с pO_2~10^{-3} атм с последующим охлаждением без нагрузки. Согласно фазовой диаграмме [72] температура фазового перехода в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ при pO_2~10^{-3} атм составляет ~780°C. Таким образом, отжиг $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ при 900°C с последующим охлаждением должен сопровождаться образованием случайно ориентированных доменов. Согласно дифракционным данным после отжига отношение интенсивностей I_{141}/I_{002} при съемке с боковой поверхности и со стороны основания составило 4.20 и 4.42 соответственно (рис. 38).

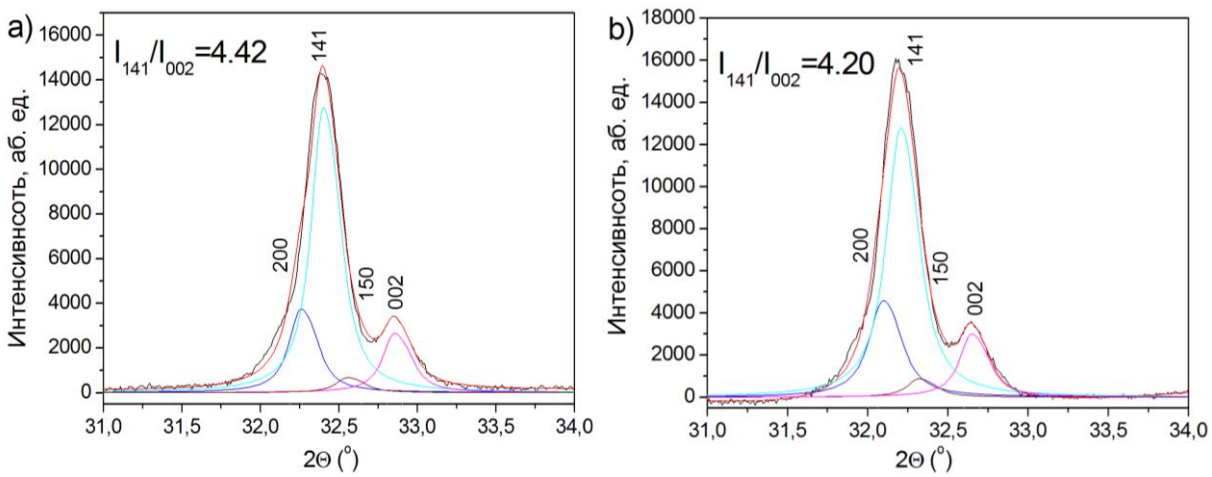

Рис. 38. Рентгенограммы, зарегистрированные со стороны основания (a) и с боковой поверхности (b) цилиндра, полученного из порошка $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ со структурой браунмиллерита, после нагрева до 900°C в атмосфере с pO_2 ~ 10^{-3} атм. с последующим охлаждением без нагрузки.

Следует отметить, что при прессовании цилиндров из порошка $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ при комнатной температуре под нагрузкой 1500 МПа текстурные эффекты не наблюдались. Такое поведение может быть обусловлено тем, что переключение доменов в браунмиллерите связано с перемещением кислородных вакансий. В работах [124, 131, 132] отмечалось, что подвижность доменных стенок в сегнетоэластиках $LaAlO_3$, $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ограничивается подвижностью кислородных вакансий.

Таким образом, показано, что в результате фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», сопровождающегося понижением точечной симметрии (с изменением сингонии), формируются домены, которые могут быть переориентированы под действием механической нагрузки. Это свидетельствует о том, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48(1)}$ является сегнетоэластичным.

3.2. Высокотемпературное дифракционное исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$

Фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ имеет место в широком интервале температур и pO_2. Согласно фазовой диаграмме $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис. 39) [72], фазовые переходы, протекающие в изобарическом и в изотермическом режимах, сопровождаются существенным изменением кислородной стехиометрии.

Сегнетоэластичные фазовые переходы, как правило, протекают без изменения состава. Таким образом, интерес представляет исследование динамики сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», протекающего при постоянном составе с 3-δ=2.5. Для поддержания постоянной кислородной стехиометрии, согласно фазовой диаграмме для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [72], необходимо для каждой температуры задавать определенное значение pO_2. Для обозначения данного режима мы будем использовать термин – «изостехиометрический». Значения парциального давления кислорода, соответствующие кислородной стехиометрии 3-δ=2.5 для исследуемых температур (табл. 3, раздел 2.4.2), определяли по фазовой диаграмме [72], представленной на рис. 39. Горизонтальная красная пунктирная линия соответствует нагреву/охлаждению в изостехиометрическом режиме.

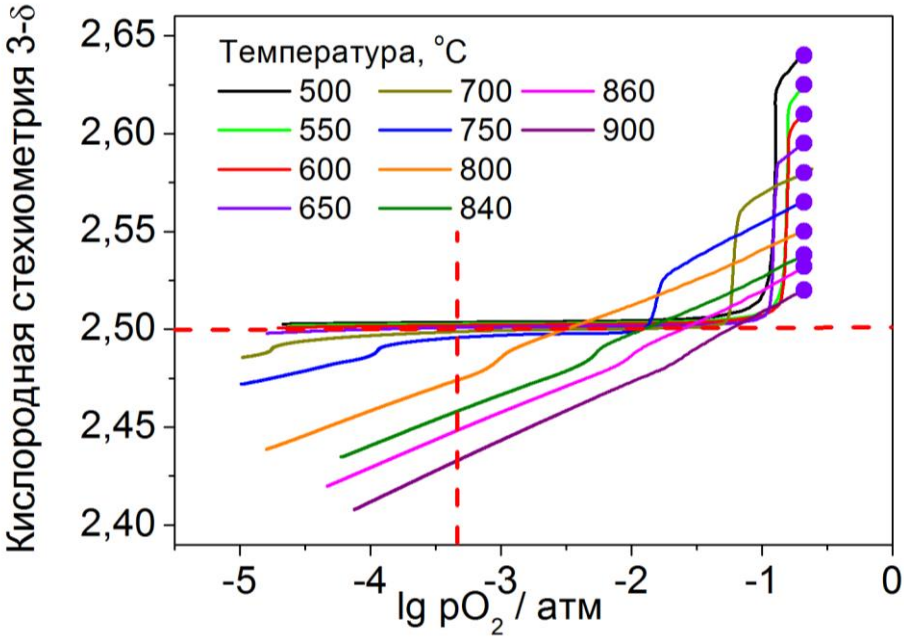

Рис. 39. Фазовая диаграмма $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в проекции “pO_2-3-δ” [72]. Наклонные участки с линейной зависимости стехиометрии соответствуют фазам кубического перовскита P_1 (3-δ>2.5) и P_2 (3-δ<2.5); протяженное горизонтальное плато отвечает фазе браунмиллерита с узкой областью гомогенности; участки, характеризующиеся относительно резким изменением кислородной стехиометрии при малом изменении pO_2 двухфазные области, соответствуют двухфазным областям P_1-BM и BM-P_2. Горизонтальная и вертикальная красные пунктирные линии соответствуют нагреву/охлаждению в изостехиометрическом режиме и изобарическом режиме, соответственно.

На рис. 40 представлены *in situ* высокотемпературные дифракционные данные для перовскитоподобного СКЭП оксида $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, полученные в изостехиометрическом режиме. Согласно полученным данным, при температуре выше 780°C соединение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ имеет структуру кубического перовскита P_1 с пр. гр. $Pm\bar{3}m$, что согласуется с литературными данными [62]. В диапазоне температур $770 \leq T \leq 780$°C на рентгенограмме наблюдается образование новой, неизвестной в литературе фазы T, которая характеризуется расщеплением рефлексов в области углов 2Θ~32°(110_p), 46°(200_p), 57°(211_p) и образованием дополнительных слабоинтенсивных рефлексов в области углов 2Θ~11°, 25°, 41°, 48° (рис. 41). Рентгенограмма может быть проиндицирована в тетрагональной ячейке (пр. гр. *P4/mmm*) с параметрами: a=3.9453(1)Å, c=7.9107(2)Å. Наличие рефлекса в области углов 2Θ~11° (d~7.9Å) указывает на удвоение параметра ячейки перовскита, что характерно для вакансионно-упорядоченных фаз и, в частности, для структуры браунмиллерита. Однако в ходе уточнения структуры с помощью полнопрофильного описания рентгенограммы по методу Ритвельда (табл. 5) установлено различие в строении фаз T и BM. Также как и BM, структура фазы T может быть представлена в виде последовательности двух чередующихся слоев. Первый слой состоит из октаэдров $(Co/Fe)O_6$, характерных для структуры перовскита. Во втором слое каждый ион Co^{3+}/Fe^{3+} окружен 2-мя апикальными ионами кислорода и лишь 2-мя экваториальными ионами кислорода, которые статистически распределены по 4-м кислородным позициям. В работе [54] показано, что в браунмиллерите существуют низкоэнергетические колебательные моды, провоцирующие “переключения” направлений тетраэдрических цепей, при этом с ростом температуры частота “переключения” тетраэдрических цепей возрастает. В этом случае второй слой T можно представить в виде фрагментов тетраэдрических цепей $(Co/Fe)O_4$, непрерывно изменяющих ориентацию (switching) вдоль любого из четырех равновероятных направлений $<110>_T$, в отличие от структуры браунмиллерита, где тетраэдрические цепи строго направлены вдоль направления $[101]_p$. Наличие тетраэдров и октаэдров в соотношении 1:1 подтверждают данные Мёссбауэровской спектроскопии (см. раздел 4.3, рис. 56).

Таблица 5. Уточненные атомные позиции кристаллической структуры фазы Т состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ при 780°С и pO_2=1.5*10^{-3} атм. Пространственная группа *P4/mmm* (№123) a_T=3.9453(1)Å, c_T=7.9107(2)Å.

Атом	x	y	z	Заселенность позиций
Sr	0.5	0.5	0.2589	1
Co/Fe(1)	0	0	0	0.8/0.2
Co/Fe(2)	0.999	0.0026	0.5	0.1/0.025
O(1)	0.5	0	0	1
O(2)	0	0	0.245	1
O(3)	0	0.5025	0.5	0.25

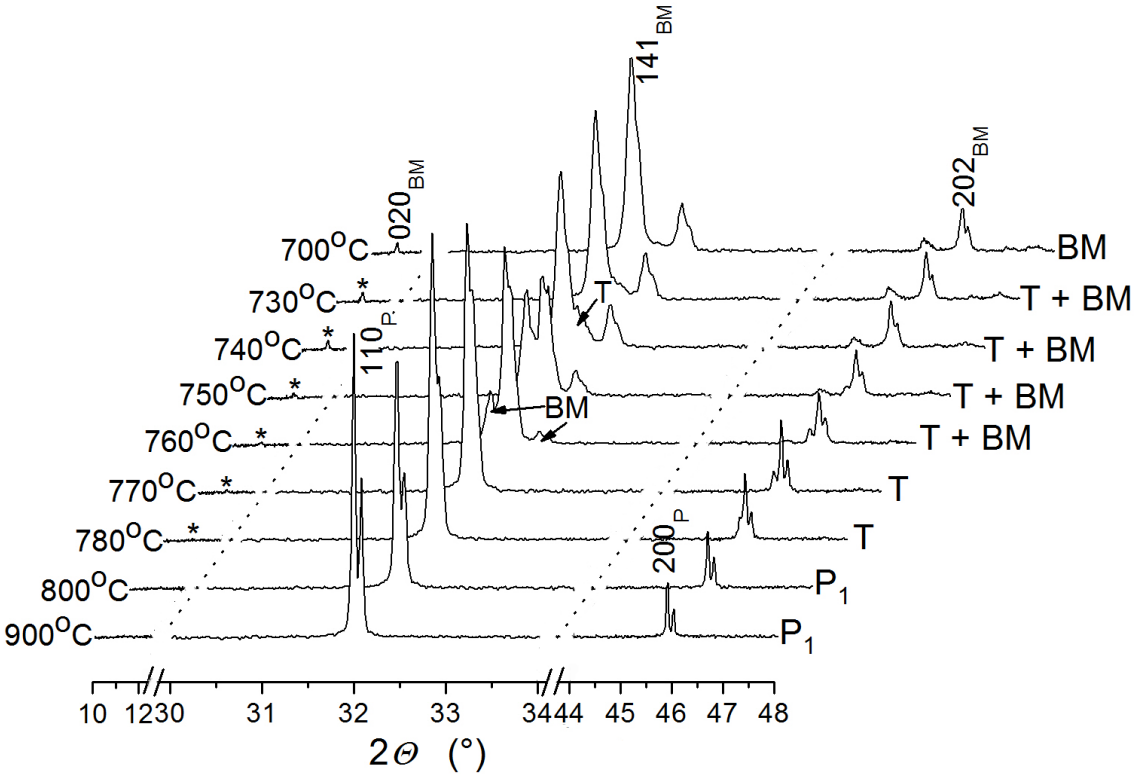

Рис. 40. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм перовскитоподобного СКЭП оксида $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ при различных температурах в изостехиометрическом режиме.

Дальнейшее понижение температуры сопровождается постепенным уменьшением интенсивности рефлексов фазы Т и одновременным увеличением интенсивности рефлексов фазы ВМ, что соответствует двухфазному режиму превращения (рис. 40, табл. 6). При температуре 730°С в образце наблюдается менее

5% фазы T, а при температурах ниже 700°C формируется монофазный продукт BM, параметры которого в исследуемом интервале температур незначительно изменяются, что связано с термическим расширением решетки (рис. 42). Анализ интегральных ширин рефлексов наблюдаемых фаз (рис. 42) показывает, что во всем исследуемом интервале температур ширины рефлексов не превышают значения 0.085°. Таким образом, размеры ОКР составляют значение ~ 170 нм.

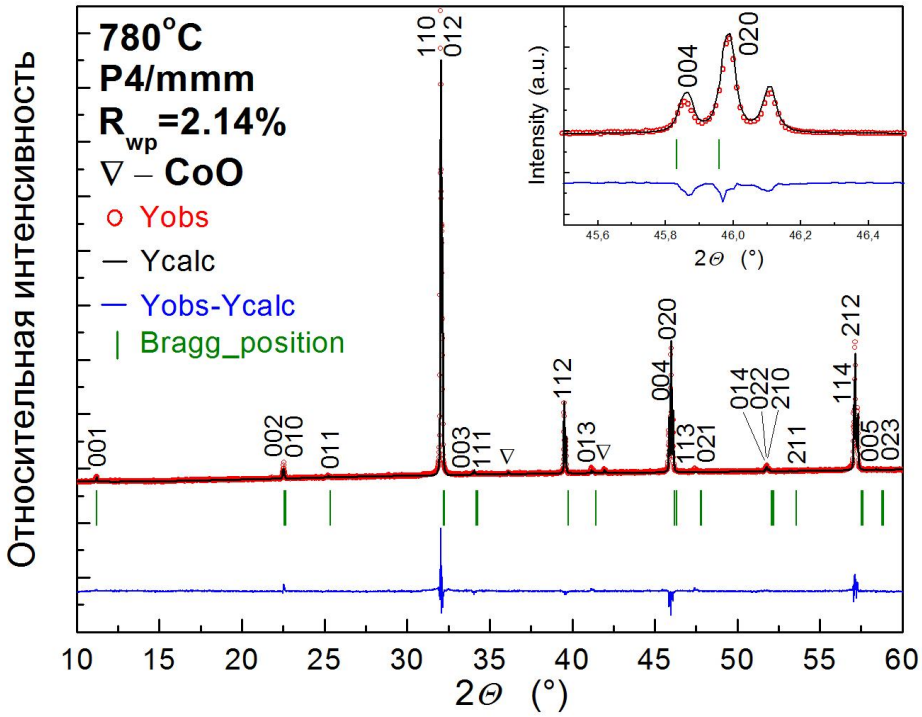

Рис. 41. Экспериментальный, расчетный и разностный профили для фазы T состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ при температуре 780°C. Вертикальные линии соответствуют положениям дифракционных максимумов для тетрагональной ячейки с пр. гр. *P4/mmm*. ∇ - рефлексы примесной фазы CoO (~1%).

Таблица 6. Фазовые соотношения фаз T и BM в зависимости от температуры в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$.

Температура, °C	Фазовое соотношение, %	
	T	BM
770	100	0
760	76	24
750	46	54
740	13	87
730	5	95
700	0	100

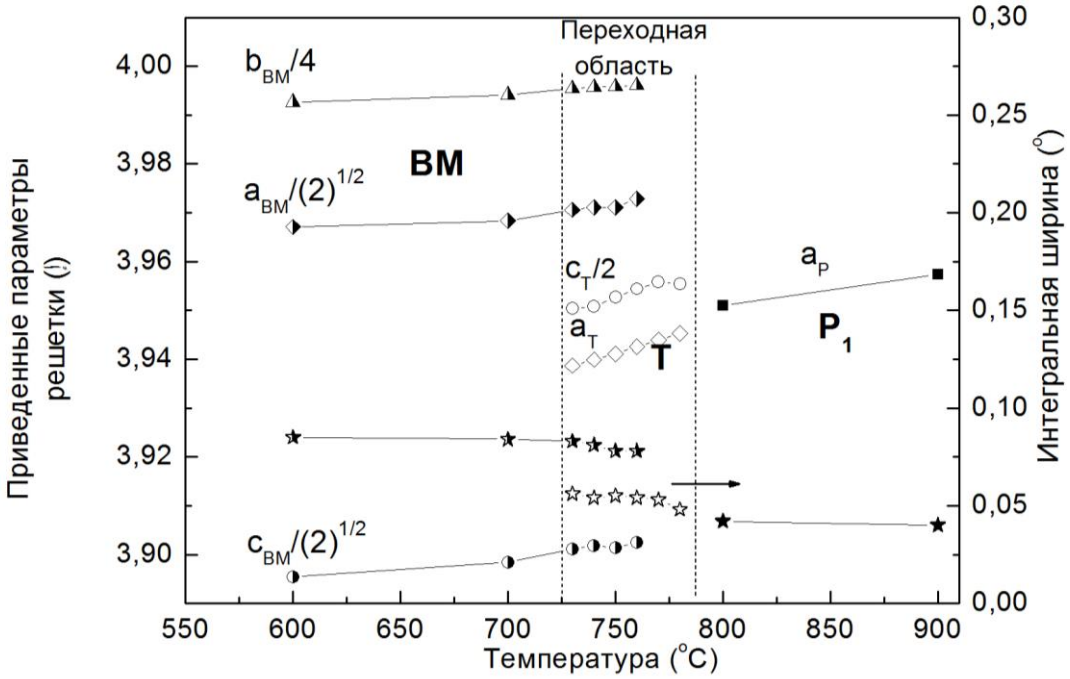

Рис. 42. Приведенные параметры решетки фаз P_1, T и BM и интегральные ширины рефлексов: (111) в фазе P_1(★), (112) в фазе T(☆), (002) в фазе BM(✯) в соединении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ в зависимости от температуры.

Образование фазы T также обнаруживается при *in situ* высокотемпературном дифракционном исследовании $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5\pm y}$ в изобарическом режиме ($pO_2=4.6*10^{-4}$ атм) (рис. 43). При температуре 770°C наблюдается формирование фазы T, дальнейшее охлаждение приводит к образованию двухфазной системы T и BM. Образование монофазного продукта со структурой браунмиллерита, наблюдается уже при температуре 750°C, в отличие изостехиометрического режима, где переход в BM осуществляется при 730°C, что обусловлено различным парциальным давлением кислорода вблизи 750°C при исследовании в изобарическом и изостехиометрическом режимах.

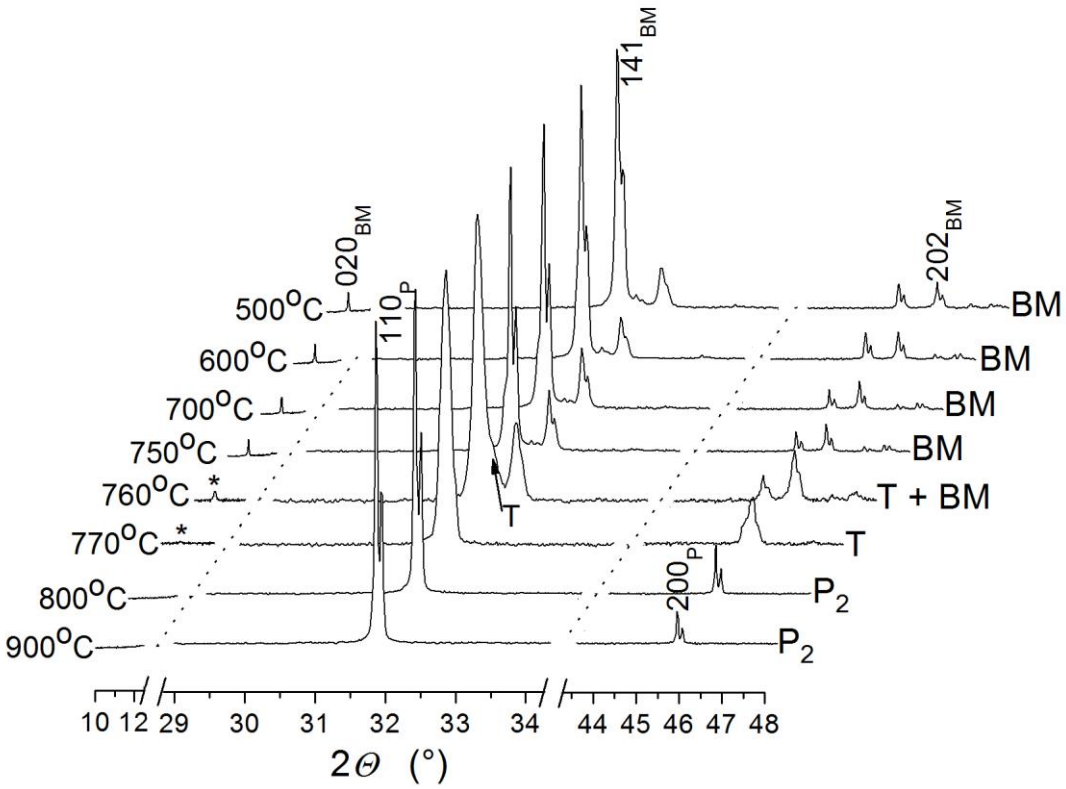

Рис. 43. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах в изобарическом режиме.

Полученные *in situ* высокотемпературные дифракционные данные позволяют уточнить фазовую диаграмму $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [72]. На рис. 44 приведена детализированная фазовая диаграмма $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в проекции “3-δ – T”. Согласно дифракционным данным, полученным в изостехиометрическом режиме (вертикальная точечная пунктирная линия на фазовой диаграмме, соответствующая стехиометрии 3-δ=2.5), при понижении температуры фаза кубического перовскита P_1 переходит в тетрагональную фазу T. При дальнейшем понижении температуры фазовый переход T-BM осуществляется в двухфазном режиме, что указывает на незначительные отличия в составах фаз T (2.5+y) и BM (2.5-y). По данным количественного анализа о фазовом соотношении T и BM в двухфазных соединениях, установлена граница области существования фазы T в области температур 730-760°C (рис. 44).

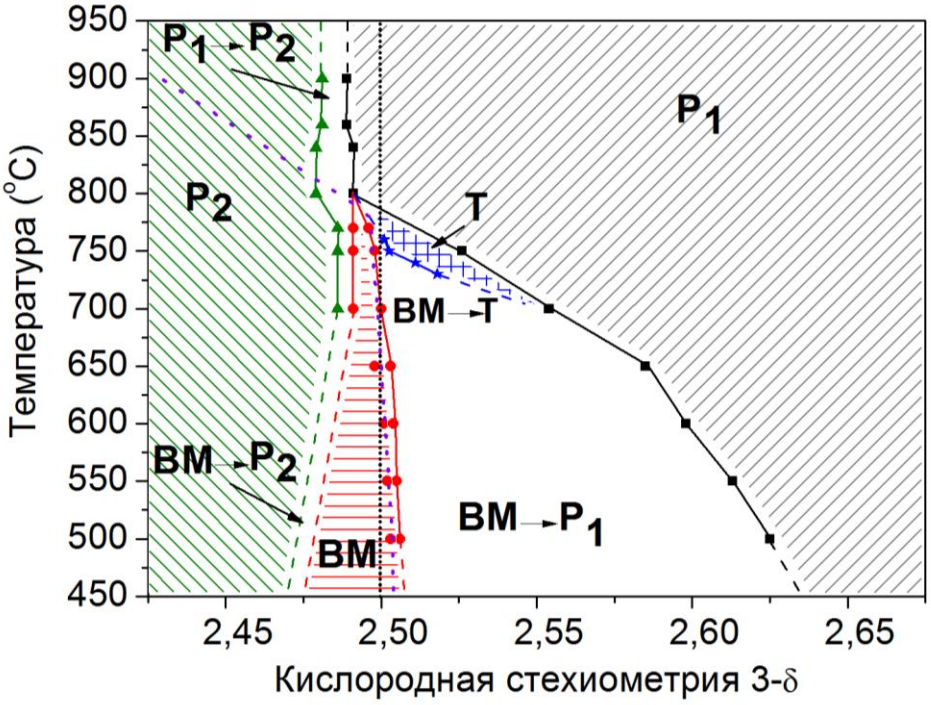

Рис. 44. Фазовая диаграмма $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в проекции “T-3-δ”. ▲, ■, ● - данные из работы [72]; ★ - данные настоящей работы. Сплошные линии соответствуют границам фаз, штриховые пунктирные линии соответствуют предполагаемым границам фаз, вертикальная точечная пунктирная линия соответствует нагреву/охлаждению в изостехиометрическом режиме, лиловая точечная пунктирная линия – в изобарическом режиме.

Заключение к Главе 3

С помощью теоретико-группового анализа и микроструктурных исследований показано, что в результате фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ образуется доменная структура, которая переориентируется при приложении механической нагрузки. Проведенные исследования позволяют отнести $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ к сегнетоэластикам. С помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции впервые изучен сегнетоэластичный фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ в изостехиометрическом режиме. В ходе исследования обнаружено существование промежуточной тетрагональной фазы. Установлено, что фазовый переход осуществляется в два этапа: $P_1 \rightarrow T \rightarrow BM$. На первом этапе происходит локализация кислородных вакансий в каждом втором октаэдрическом слое структуры перовскита, что сопровождается удвоением параметра перовскитной ячейки и формированием новой тетрагональной фазы T, характеризующейся, по-видимому, динамическим беспорядком в расположении

тетраэдрических цепей. На втором этапе осуществляется упорядочение кислородных вакансий внутри слоев, в результате чего образуются тетраэдрические цепи и формируется структура браунмиллерита ВМ. С точки зрения теоретико-группового анализа фазовый переход из кубической фазы P_1 с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (порядок группы 48) в тетрагональную фазу Т с пр. гр. *P4/mmm* (порядок группы 16) сопровождается образованием трех типов 90° доменов. Последующее превращение тетрагональной фазы в фазу со структурой браунмиллерита с пр. гр. *Icmm* (порядок группы 8) приводит к разбиению каждого типа доменов на два. В результате чего формируется 6 типов доменов со структурой браунмиллерита, что согласуется с данными о доменной микроструктуре $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$.

Следует отметить специфику сегнетоэластичного фазового перехода в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. В отличие от традиционных сегнетоэластиков, где наблюдается резкий фазовый переход, в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ область фазового перехода составляет ~70°C и наблюдается образование промежуточной фазы. Такое различие, вероятно, связано с тем, что спонтанная деформация в данном случае обусловлена упорядочением кислородных вакансий. Двухфазный характер превращение Т→ВМ, по-видимому, имеет место, вследствие перераспределения кислорода между фазами Т (2.5+y) и ВМ (2.5-y).

Глава 4. Влияние допирования высокозарядными ионами на строение и фазовые превращения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0<x≤0.1)

Согласно результатам, представленным в главе 3, СКЭП перовскит $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ проявляет свойства сегнетоэластика. Таким образом, интерес представляет изучение влияния частичного замещения ионов кобальта в структуре $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb и Ta, создающими зарядовый и композиционный беспорядок в кристаллической решетке, на динамику фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», строение высокотемпературных и низкотемпературных фаз состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0<x≤0.1).

4.1. Фазовые диаграммы $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02, 0.05)

Для изучения влияния частичного замещения ионов кобальта сегнетоактивными ионами ниобия на сегнетоэластичный фазовый переход в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, нами по методике, описанной в [72], были получены “3-δ-pO_2-T” фазовые диаграммы СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$, где x= 0.02, 0.05 (рис. 45). Для сравнения на рис. 45 также представлена фазовая диаграмма исходного $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

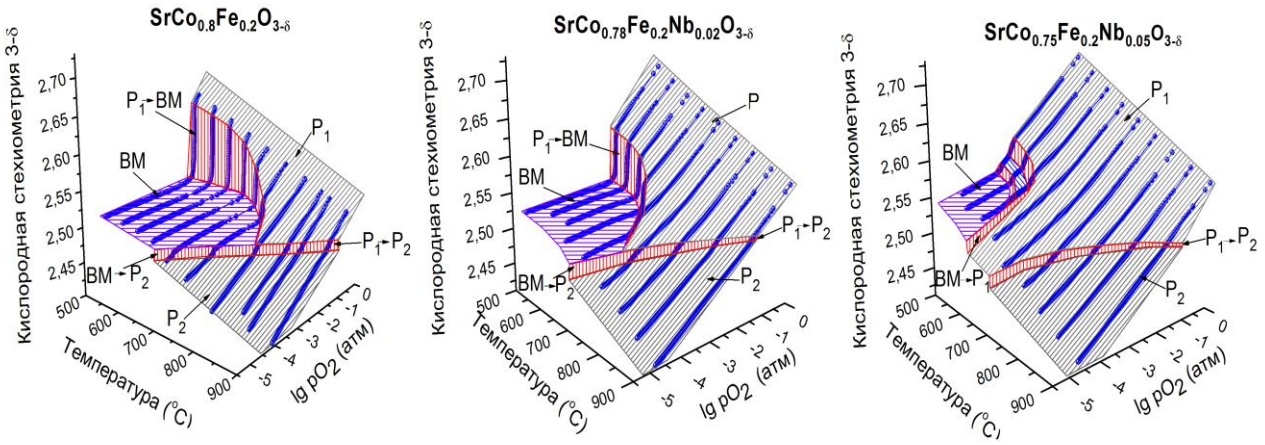

Рис. 45. “3-δ-pO_2-T” фазовые диаграммы соединений $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [72], $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$, $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$.

На фазовых диаграммах можно выделить области существования трех фаз:

P_1 – фазы кубического перовскита с широкой областью гомогенности, которой соответствуют участки линейной зависимости стехиометрии 3-δ>2.5 от lg pO_2;

ВМ – фазы браунмиллерита с узкой областью гомогенности, которой соответствует протяженное плато: слабое изменение кислородной стехиометрии 3-δ~2.50+x (x=0, 0.02) при вариации pO_2 на несколько порядков;

P_2 - фазы высокотемпературного кубического перовскита с 3-δ<2.48;
и две двухфазные области: P_1-ВМ и ВМ-P_2, характеризующиеся относительно резким изменением кислородной стехиометрии при малом изменении pO_2 [72].

Согласно рис. 45 область существования фазы ВМ в интервале -5<lg pO_2<-1 ограничена температурами 800°C, 750°C и 700°C для $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$, где x=0, 0.02, 0.05, соответственно. Допирование приводит к расширению области существования P_1 и смещению ВМ в область более низких pO_2. С ростом температуры резкая для x=0 двухфазная область P_1-ВМ уширяется для x=0.02 (*T*=700°C) и размывается, асимптотически приближаясь к 3-δ~2.5 при x=0.05 (*T*=650°C). Кроме того, с ростом температуры на допированных соединениях область гомогенности ВМ фазы незначительно увеличивается и смещается в сторону более низких значений кислородной стехиометрии. При температурах ниже 600°C на фазовой диаграмме $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ наблюдается дополнительное небольшое плато, природу которого мы рассмотрим далее.

В области кислородной стехиометрии 2.48<3-δ~2.52 наблюдается излом, соответствующий морфотропному изосимметричному фазовому переходу из низкотемпературной кубической фазы P_1 (3-δ>2.5) в высокотемпературную кубическую фазу P_2 (3-δ<2.5), характерный, по-видимому, для всех кобальтсодержащих СКЭП оксидов [72, 73]. Природа этого фазового перехода не ясна и требует дополнительных исследований.

Таким образом, предварительные исследования фазового состава в зависимости от температуры и pO_2 показали, что при допировании фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» смещается в область более низких температур и pO_2.

4.2. Высокотемпературное исследование динамики фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0<x<0.1)

Для того чтобы проследить динамику сегнетоэластичного фазового превращения P_1 – BM в допированных соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+x}$ (x=0, 0.02, 0.05) были проведены *in situ* высокотемпературные дифракционные исследования в изостехиометрическом режиме, что позволило исключить влияние состава на структурные превращения. Значения парциального давления кислорода, соответствующие выбранным значениям кислородной стехиометрии при различных температурах, определены по фазовым диаграммам (рис. 45) и представлены в таблице 3 (раздел 2.4.2).

На рис. 46 и 47 представлены *in situ* высокотемпературные дифракционные данные для соединений $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$ и $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$, полученные в изостехиометрическом режиме. Сегнетоэластичный фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в допированных соединениях также сопровождается образованием промежуточной тетрагональной фазы T. При этом тетрагональные искажения ячейки фазы T уменьшаются с увеличением концентрации допанта, тем не менее, на дифрактограммах присутствуют характерные для фазы T рефлексы, связанные с периодичностью d~7.9 Å. С увеличением концентрации ниобия температура фазового перехода P_1-T снижается до 725°C и 650°C для x=0.02 и x=0.05, соответственно, и, как следствие, расширяется область существования фазы P_1, что согласуется с фазовыми диаграммами (рис. 45).

Для $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$ (рис. 46, табл. 7) дальнейшее понижение температуры сопровождается образованием фазы браунмиллерита в двухфазном режиме, как и в исходном $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. В $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ при понижении температуры ниже 600°C на рентгенограммах наблюдается постепенное уширение основных интенсивных рефлексов (рис. 47). Следует отметить, что в фазе BM соединения $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$ наблюдается сближение параметров решетки (рис. 48а) по сравнению с исходным $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ (рис. 42).

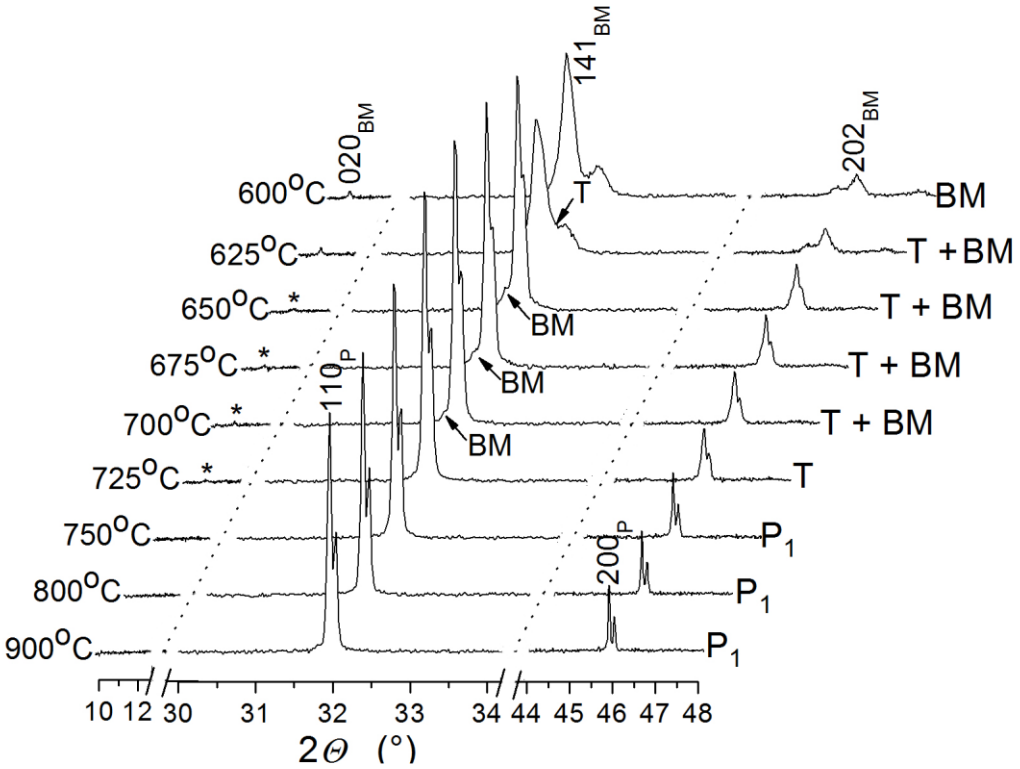

Рис. 46. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм соединения $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$ при различных температурах в изостехиометрическом режиме.

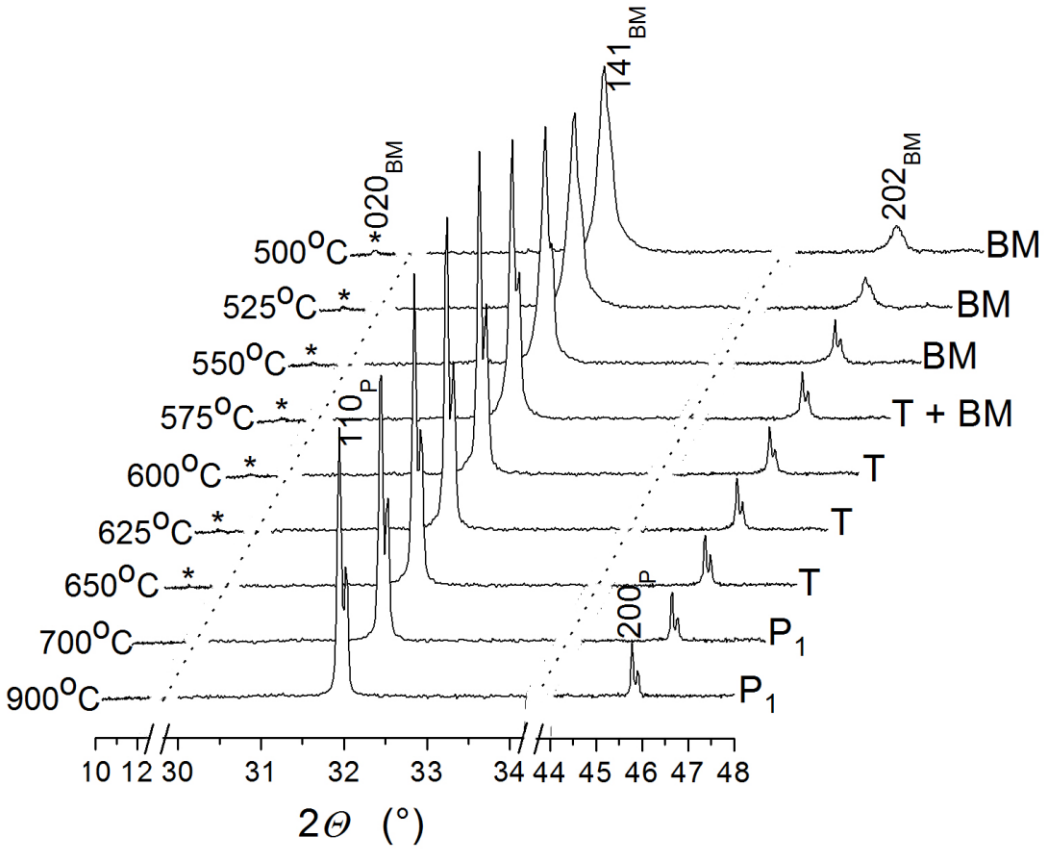

Рис. 47. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм соединения $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ при различных температурах в изостехиометрическом режиме.

По-видимому, в $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ этот эффект усиливается, в результате чего фазы Т и ВМ характеризуются близкими значениями параметров решетки и, как следствие, схожими рентгенограммами (рис. 47). Согласно фазовой диаграмме соединение состава $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ при температурах 500-550° лежит в области стабильности фазы браунмиллерита. Поскольку интегральные ширины слабоинтенсивных одиночных рефлексов практически не изменяются в температурном интервале 500-550°C (рис. 48b), уширение основных рефлексов при понижении температуры, по-видимому, связано с возрастанием ромбических искажений в решетке браунмиллерита.

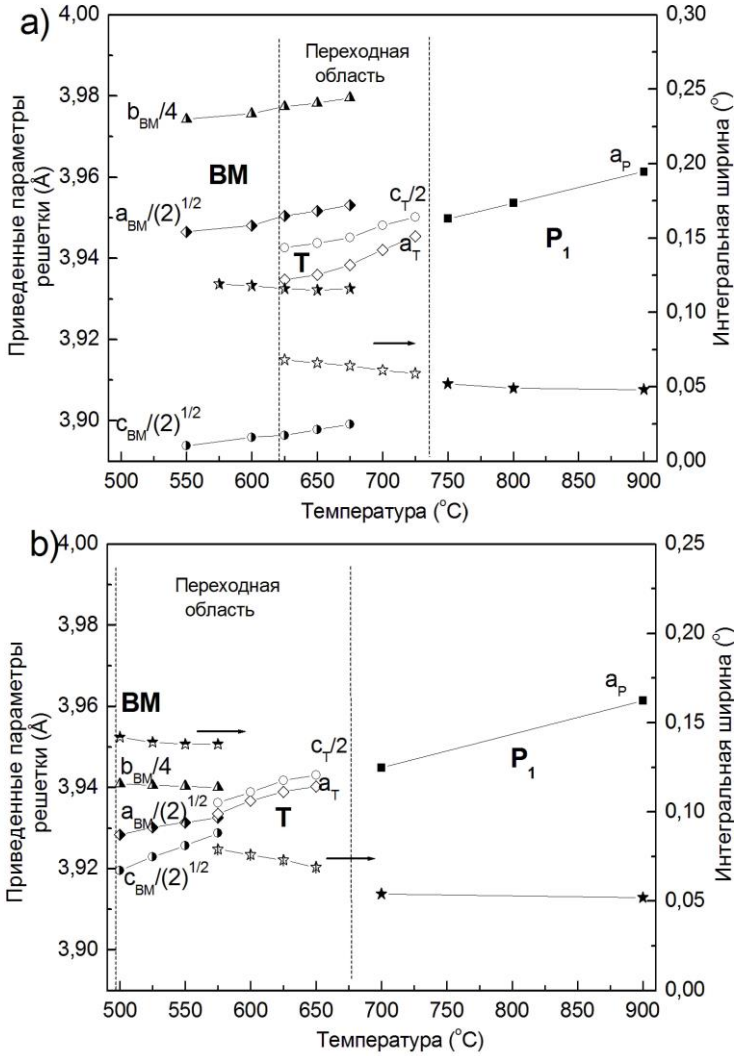

Рис. 48. Приведенные параметры решетки фаз P_1, Т и ВМ и интегральные ширины рефлексов: (111) в фазе P_1(★), (112) в фазе Т(☆), (002) в фазе ВМ(★) в соединения $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$ (a); (111) в фазе P_1(★), (001) в фазе Т(☆), (002) в фазе ВМ(★) в соединения $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ (b) в зависимости от температуры.

Таблица 7. Фазовые соотношения фаз Т и ВМ в зависимости от температуры в $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.52}$.

Температура, °С	Фазовое соотношение, %	
	Т	ВМ
725	100	0
700	94	6
675	89	11
650	80	20
625	10	90
600	0	100

Размеры ОКР в фазе ВМ, рассчитанные из полуширины на полувысоте одиночных рефлексов $(020)_{ВМ}$, $(121)_{ВМ}$, $(161)_{ВМ}$, резко падают относительно фаз P_1 и Т и имеют значения ~ 80 и 60 нм для x=0.02 и 0.05, соответственно (рис. 48).

Образование фазы Т также обнаруживается с помощью *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции в изобарических условиях ($pO_2=4.6*10^{-4}$ атм), как для ниобий-, так и для танталсодержащих образцов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0<x\leq0.05$) (рис. 49-51). Согласно полученным данным, переход «перовскит-браунмиллерит», протекающий в изобарическом режиме, сопровождается образованием фазы Т с дальнейшим превращением в фазу браунмиллерита (в двухфазном режиме). Полученные дифракционные данные хорошо согласуются с фазовыми диаграммами соединений $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ и $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$.

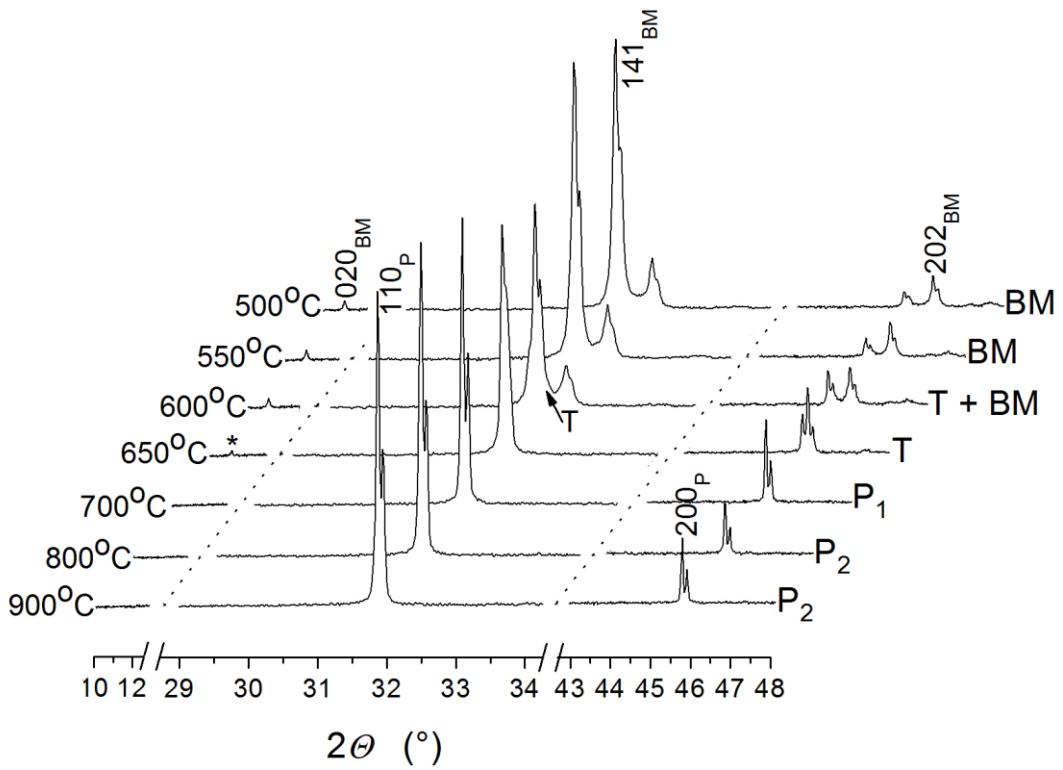

Рис. 49. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм соединения $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах в изобарическом режиме.

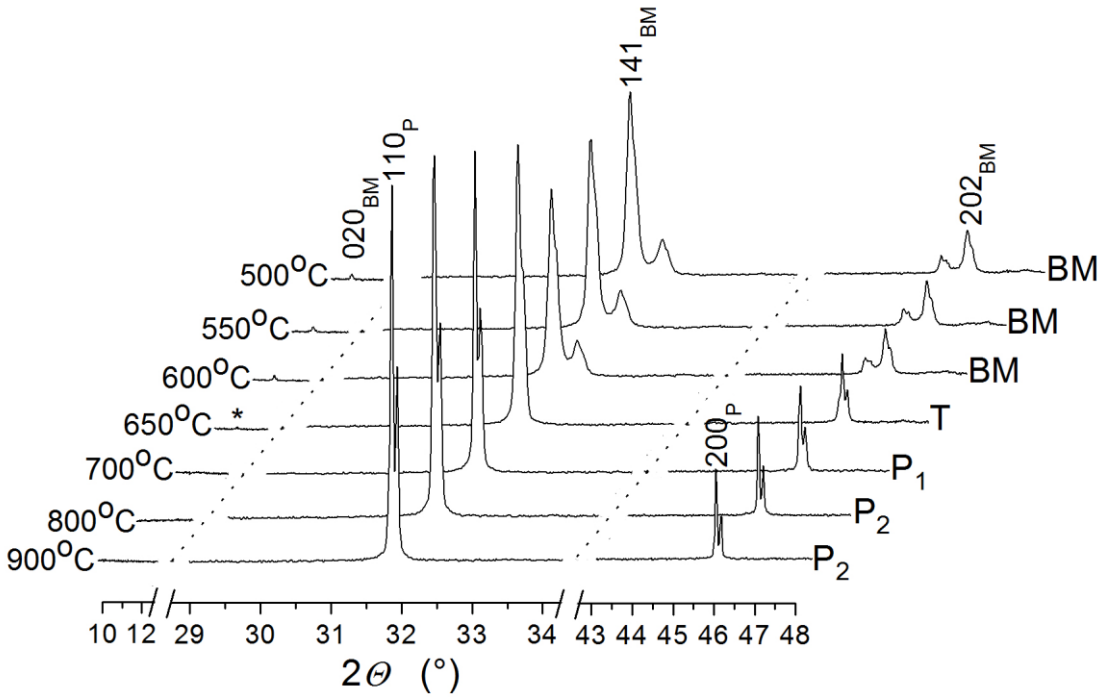

Рис. 50. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм соединения $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах в изобарическом режиме.

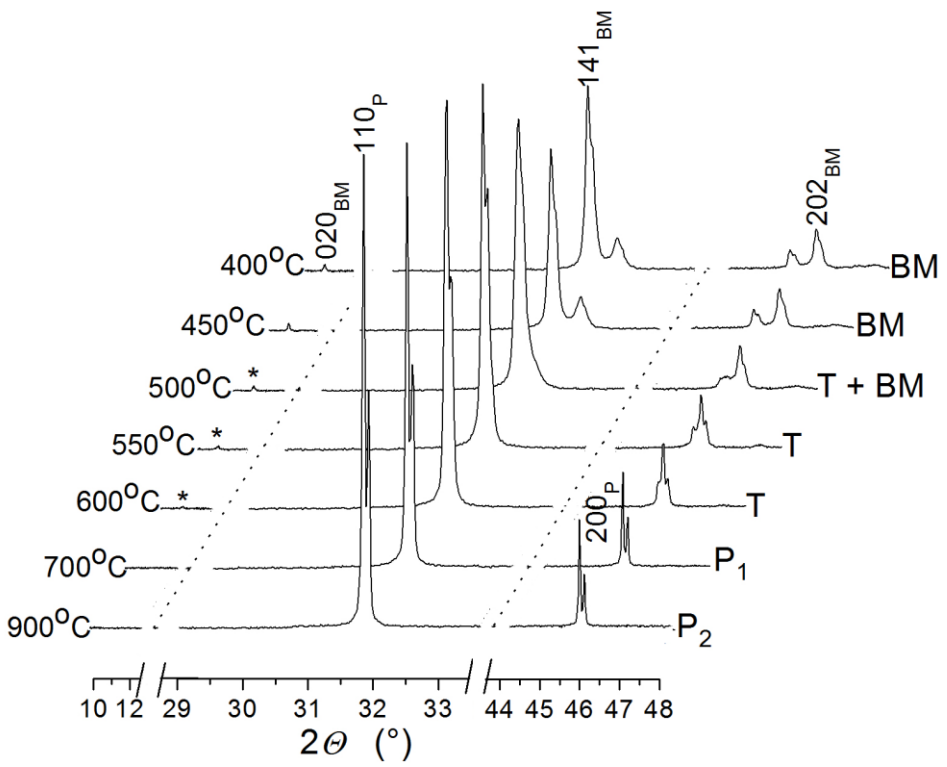

Рис. 51. Фрагменты *in situ* высокотемпературных дифрактограмм соединения $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах в изобарическом режиме.

В соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb) с более высокой концентраций допантов $0.05<x\leq0.1$ область стабильности кубического перовскита расширяется до температур 100-400°C в зависимости от состава (рис. 52-54). Ниже этих температур помимо основных интенсивных рефлексов структуры кубического перовскита на дифрактограммах возникают дополнительные диффузные максимумы в области углов 2Θ~11°, 25°, 41°, 48°, которые сохраняются до комнатной температуры. В этом случае дифрактограммы можно описать с помощью двухфазной системы на основе фазы BM с параметрами $a_{BM}\sim c_{BM}\sim\sqrt{2}a_p$ и $b_{BM}=4a_p$ и фазы P_1, что согласуется с общей тенденцией снижения температуры фазового перехода P_1-BM, формирования двухфазной области P_1-BM и сближения параметров фаз P_1, T и BM при увеличении степени допирования x. Более подробно природу возникновения этих максимумов, мы подробно рассмотрим при изучении строения низкотемпературных фаз $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0.05<x\leq0.1$) в разделе 4.4.

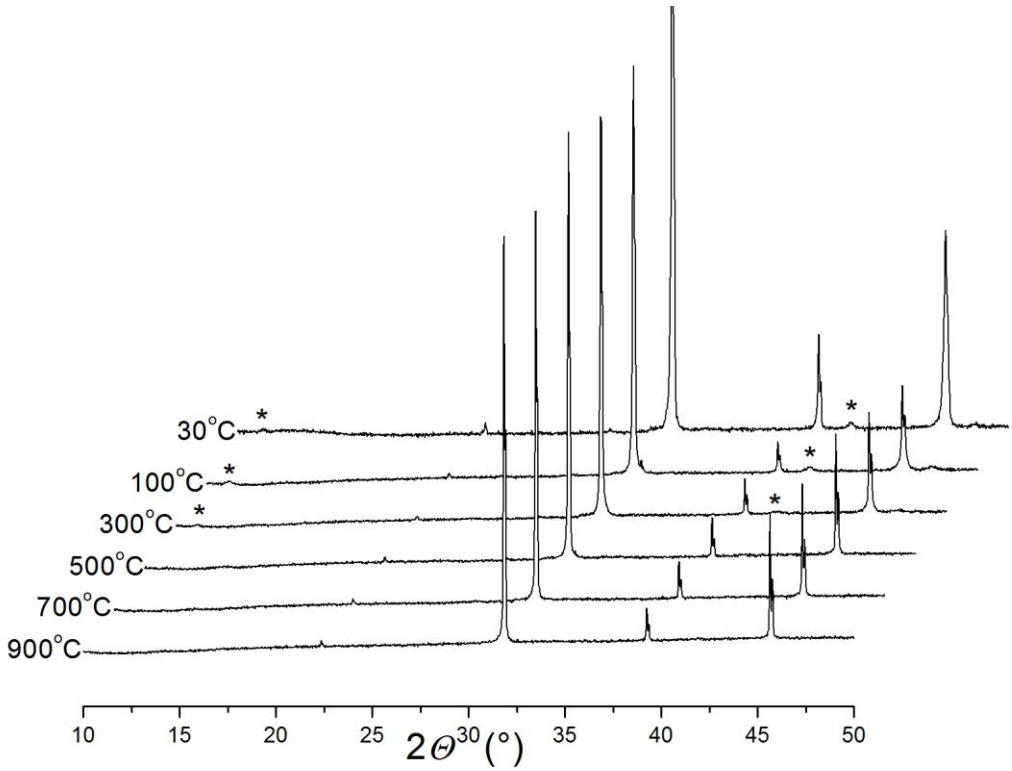

Рис. 52. Дифрактограммы соединения $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах, полученные в изобарическом режиме. Символ * относится к дополнительным диффузным максимумам.

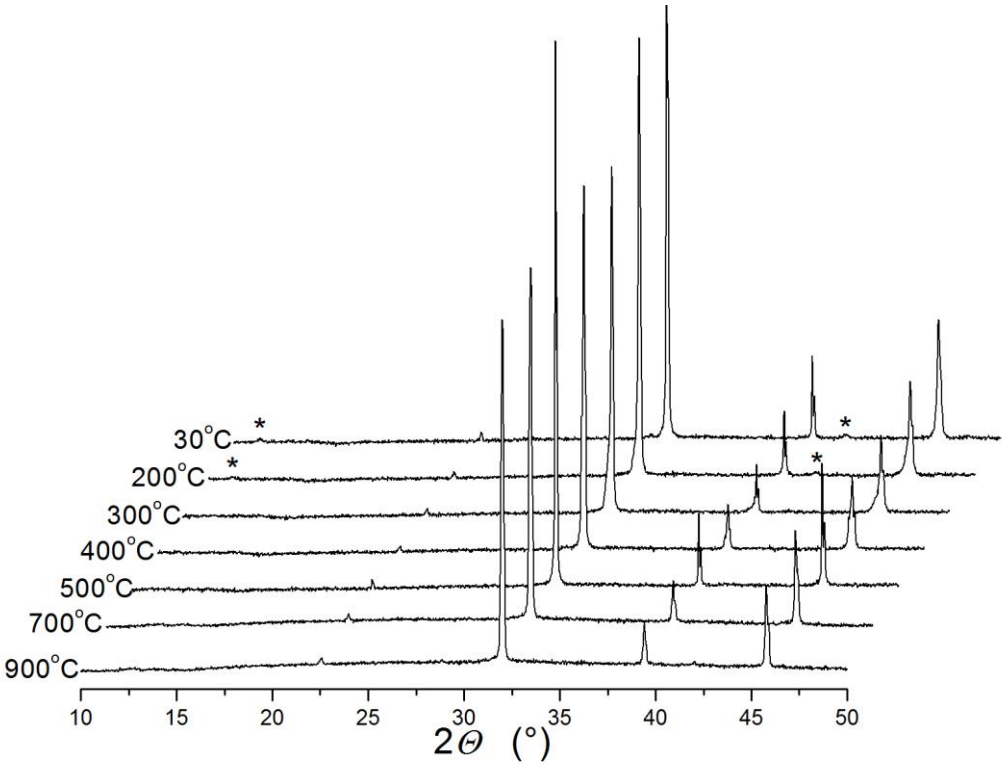

Рис. 53. Дифрактограммы соединения $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах, полученные в изобарическом режиме. Символ * относится к дополнительным диффузным максимумам.

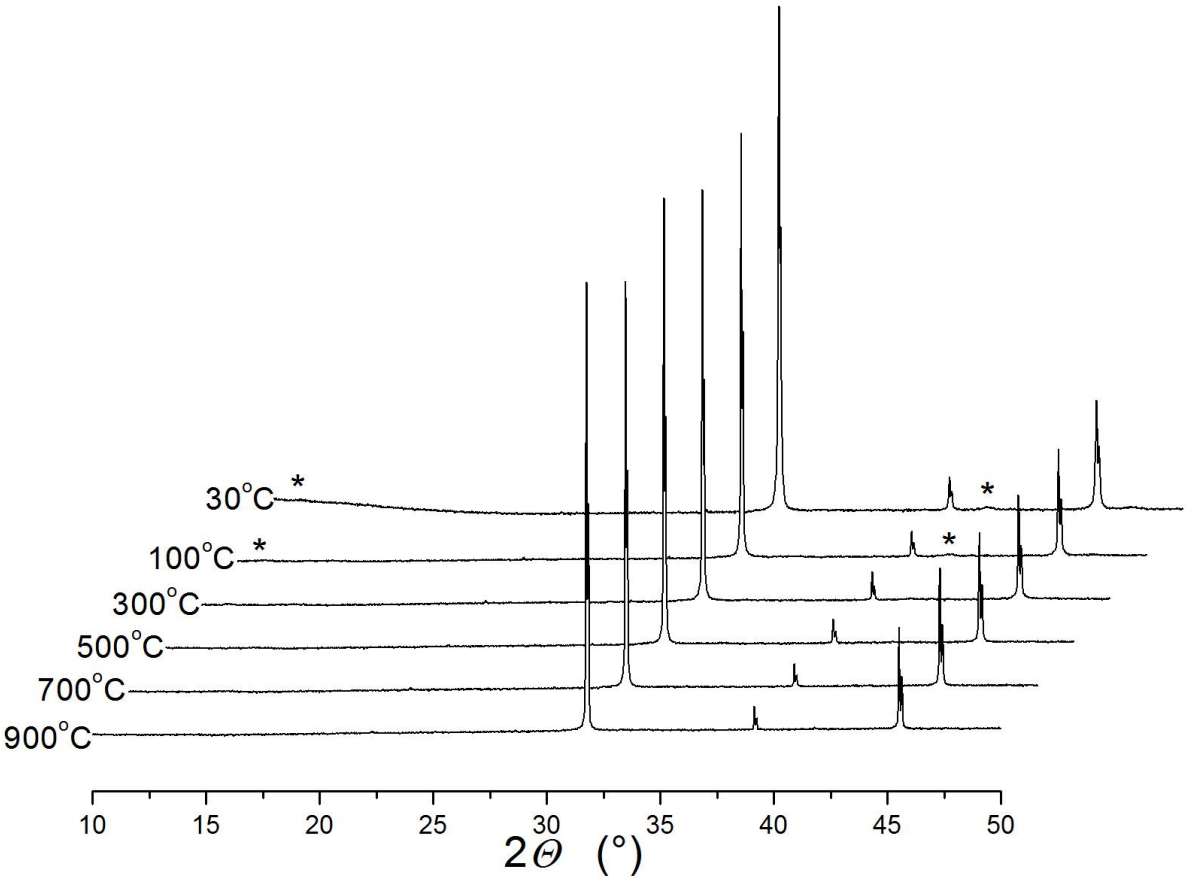

Рис. 54. Дифрактограммы соединения $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.5\pm y}$ при различных температурах, полученные в изобарическом режиме. Символ * относится к дополнительным диффузным максимумам.

Проведенные структурные исследования позволяют уточнить фазовые диаграммы $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.02, 0.05) и прояснить некоторые особенности, наблюдаемые на них. На рисунке 55 представлены детализированные фазовые диаграммы в проекции “3-δ-T”. Поскольку переход T-BM осуществляется в двухфазном режиме, в допированных соединениях фазы T(2.5+x+y) и BM (2.5+x-y) имеют различный состав, как и в случае исходного $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис. 44). По данным количественного анализа фазового соотношения T и BM в двухфазных соединениях (табл. 7), установлены границы области существования фазы T в $SrCo_{0.78}Fe_{0.2}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ (рис. 55а). Согласно полученным дифракционным данным, с увеличением концентрации допантов область существования фазы T увеличивается как по температуре, так и по давлению. Таким образом, можно полагать, что небольшое плато в области температур 500-600°C на фазовой диаграмме $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ (рис. 45) соответствует области существования фазы T.

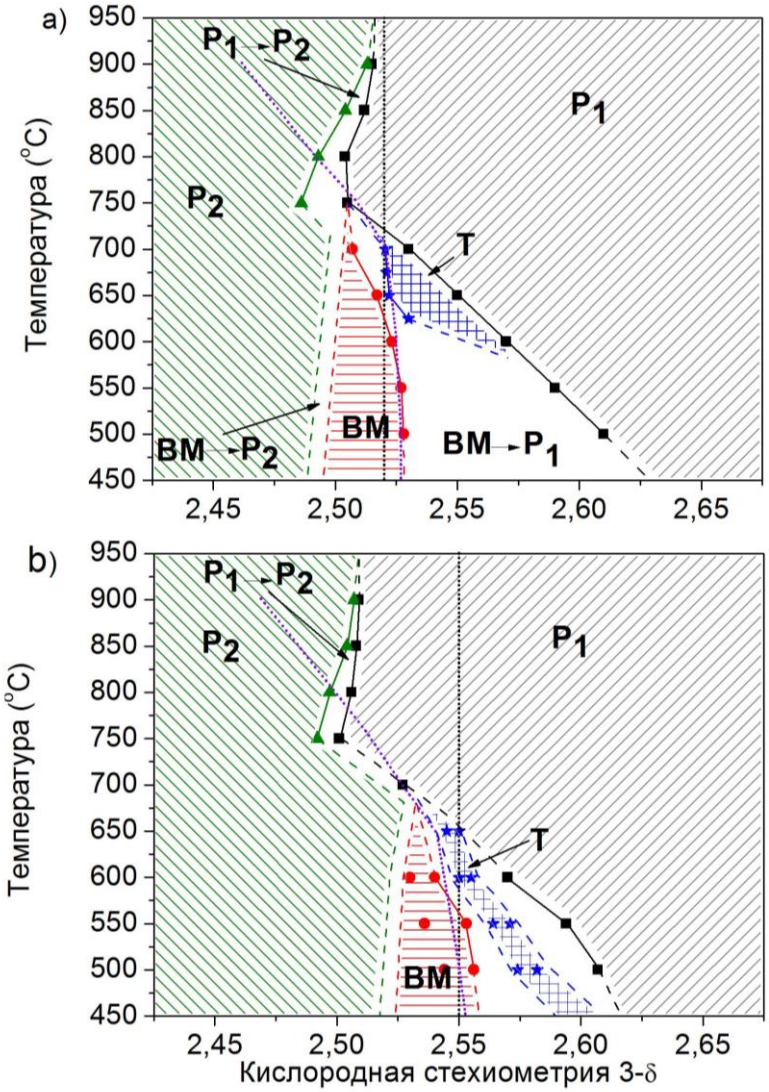

Рис. 55. Фазовые диаграммы соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ a) x=0.02, b) x=0.05 в проекции “T-3-δ”. Сплошные линии соответствуют границам фаз, штриховые пунктирные линии соответствуют предполагаемым границам фаз, вертикальная точечная пунктирная линия соответствует нагреву/охлаждению в изостехиометрическом режиме, наклонная точечная пунктирная кривая соответствует нагреву/охлаждению в изобарическом режиме.

Анализ фазовых диаграмм на рис. 45 показывает, что на допированных соединениях с ростом температуры область гомогенности фазы BM незначительно увеличивается и смещается в сторону более низких значений кислородной стехиометрии, что проявляется на фазовых диаграммах как отклонение горизонтального плато, соответствующего области стабильности BM фазы, от плоскости 3-δ=2.5+x (рис. 45). Дифракционные эксперименты, выполненные в изостехиометрическом и изобарическом режимах, позволили получить структурные

данные о строение фазы ВМ при различных значениях кислородной стехиометрии в разных точках этого плато. Ромбические искажения кристаллической решетки браунмиллерита $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$, наблюдаемые в изобарическом режиме (рис. 50; T=500°C, 3-δ=2.56), имеют большие значения по сравнению с искажениями, наблюдаемыми в изостехиометрическом режиме (рис. 47; T=500°C, 3-δ=2.55). Так, при фиксированной температуре с уменьшением кислородной стехиометрии ромбические искажения браунмиллеритной решетки снижаются.

Таким образом, при введении малых концентраций высокозарядных допантов $0<x\leq0.05$ в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta) фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» осуществляется в два этапа: $P_1\rightarrow T\rightarrow BM$, как и в случае исходного $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. При этом с увеличением концентрации высокозарядных допантов Nb/Ta(V) в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ наблюдается снижение температуры фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», снижение тетрагональных и ромбических искажений решётки в T и BM фазах, а также уменьшение размеров ОКР в фазе BM. При концентрации допантов $0.05<x\leq0.1$ в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+x}$ (M=Nb, Ta) фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» размывается (т.е. не наблюдается в явном виде), однако при низких температурах возникают дополнительные диффузные максимумы, положение которых соответствует положению сверхструктурных рефлексов фазы браунмиллерита. Ввиду различных полуширин рефлексов структуры перовскита и браунмиллерита, можно предположить наличие специфической микроструктуры в этих соединениях.

4.3. *In situ* высокотемпературная Мессбауэровская спектроскопия высокотемпературной фазы $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$

Для того чтобы изучить строение высокотемпературных фаз, мы исследовали локальное окружение ионов Fe^{3+} в допированных СКЭП оксидах на примере $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$ с помощью *in situ* высокотемпературной мессбауэровской спектроскопии в изобарическом режиме (pO_2~$4.6*10^{-4}$ атм). Полученные данные сопоставили с данными *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции (рис. 51). На рис. 56 приведены Мессбауэровские спектры для соединения $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$, полученные при температурах 25°C, 450°C, 600°C и 700°C. Увеличение температуры от комнатной до 450°C приводит к магнитному фазовому

переходу в структуре браунмиллерита из антиферромагнитного в парамагнитное состояние. Это сопровождается трансформацией двух магнитно-упорядоченных секстетов в два парамагнитных дублета с параметрами, соответствующими ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях в соотношении 1:1 (табл. 8), что согласуется с литературными данными [65]. При дальнейшем повышении температуры, наблюдается линейный рост величины химического сдвига (табл. 8), что согласуется с литературными данными [68, 69]. Кроме того, увеличение температуры сопровождается постепенным уменьшением квадрупольного расщепления (табл. 8), что указывает на повышение симметрии окружения ионов Fe^{3+} и согласуется с рентгеновскими дифракционными данными (рис. 51). Согласно дифракционным данным, при температуре 600°C соединение $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$ имеет структуру фазы T, а при 700°C – структуру фазы P_1 (рис. 51). Это свидетельствует о сохранении октаэдрической и тетраэдрической координации $^{57}Fe^{3+}$ ионов в фазе T и кубическом перовските P_1 при одновременном повышении симметрии их окружения, что согласуется с дифракционными данными. Наличие октаэдров и тетраэдров в соотношении ~1:1 согласуется с предположением о том, что браунмиллерито-подобная фаза T образована из октаэдрических слоев и динамически разупорядоченных тетраэдрических цепей.

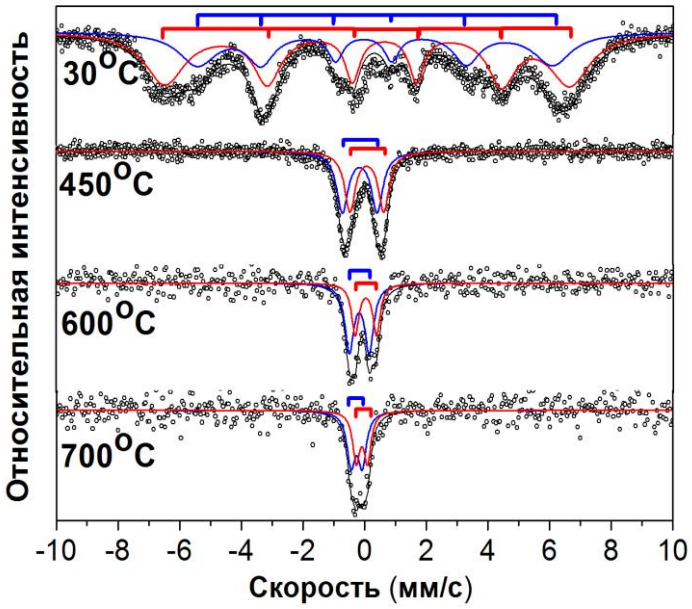

Рис. 56. Мессбауэровские спектры соединения $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$, полученные при pO_2~4.6*10^{-4} атм и различных температурах: 450°C, 600°C, 700°C. Красная линия соответствует Fe^{3+}- компоненте в октаэдрическом окружении, синяя линия соответствует Fe^{3+}- компоненте в тетраэдрическом окружении.

Таблица 8. Параметры мессбауэровских спектров $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$, полученные при различных температурах в постоянном pO_2. IS – изомерный сдвиг, QS – квадрупольное расщепление.

Температура, °C	**Fe^{3+} в октаэдрических позициях**			**Fe^{3+} в тетраэдрических позициях**		
	IS (мм/с)	**QS (мм/с)**	**I (%)**	**IS (мм/с)**	**QS (мм/с)**	**I (%)**
30	0.33	-0.35	51	0.17	-0.18	49
450	0.08	1.09	48	-0.15	1.12	52
600	0.02	0.75	45	-0.22	0.67	55
690	-0.08	0.36	45	-0.25	0.36	55

Особое внимание хотелось бы обратить, на состояние образца $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$ при температуре выше фазового перехода «браунмиллерит-перовскит» (700°C). Согласно дифракционным данным на рентгенограмме наблюдаются узкие интенсивные рефлексы структуры кубического перовскита P_1 без каких-либо расщеплений и дополнительных сверхструктурных рефлексов (рис. 51). При этом данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что в исследуемом соединении ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических и тетраэдрических позициях в соотношении 1:1, характерном для браунмиллерита. Это согласуется с работами [68, 69], в которых с помощью высокотемпературной Мессбауровской спектроскопии (T=950°C) было показано, что в $SrFeO_{2.5}$ вакансионно-упорядоченная фаза браунмиллерита существует при температурах выше 950°C. Для объяснения этого факта было сделано предположение о том, что высокотемпературная кубическая фаза $SrFeO_{2.5}$ перовскита состоит из 90° нанодоменов со структурой браунмиллерита, когерентно сочлененных между собой [57].

4.4. Исследование микроструктуры и строения низкотемпературных фаз $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Nb, Ta; 0<x≤0.1)

Для того чтобы исследовать строение и микроструктуру допированных соединений после фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», мы изучили соединения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; 0<x≤0.1, y~x), охлажденные от высоких температур до комнатной температуры в среде с низким pO_2~10^{-4} атм, с помощью

рентгеновского анализа, просвечивающей электронной микроскопии и Мессбауэровской спектроскопии.

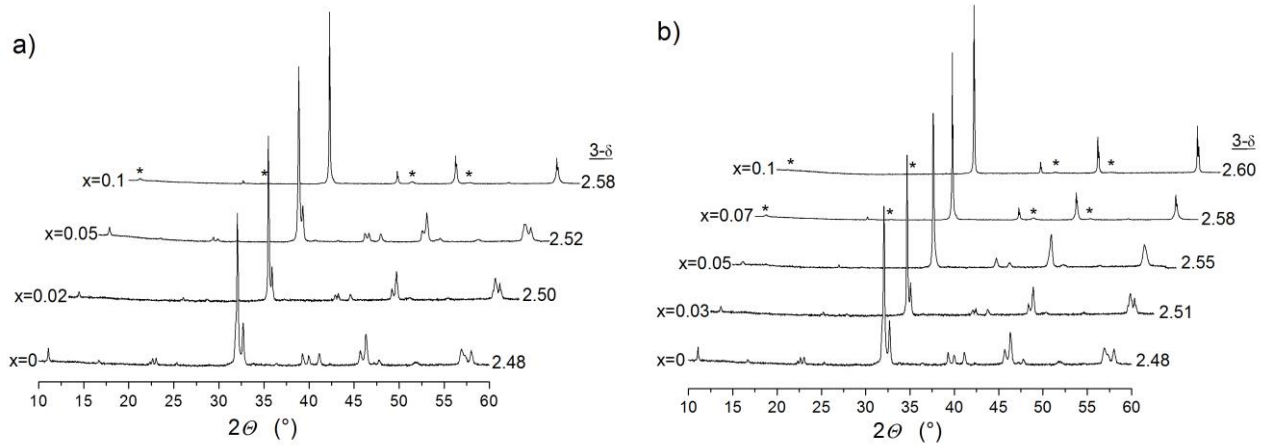

Рис. 57. Рентгенограммы соединений $SrCo_{0.8-y}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+y}$ (a) и $SrCo_{0.8-y}Fe_{0.2}Ta_xO_{2.5+y}$ (b), полученных охлаждением от высоких температур в атмосфере с низким pO_2. Символ * относиться к диффузным максимумам.

По данным йодометрического титрования содержание кислорода в исследуемых соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$, как и ожидалось, увеличивается с увеличением концентрации допанта (рис. 57). При этом для одинаковых концентраций допантов Ta^{5+} и Nb^{5+} наблюдается различное содержание кислорода, что, может быть связано как с частичным восстановлением ионов Nb^{5+} в Nb^{4+} при отжиге в среде с низким pO_2, так и с погрешностью определения кислорода методом йодометрического титрования из-за частичного растворения оксида ниобия Nb_2O_5 в кислотах.

На рис. 57 и 58 приведены дифрактограммы и структурные параметры $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) перовскитов при комнатной температуре. По данным рентгеновской дифракции соединение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ после охлаждения имеет структуру браунмиллерита. Увеличение концентрации высокозарядных ионов Ta^{5+} и Nb^{5+} в образцах $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0 \leq x \leq 0.1$) сопровождается постепенным уменьшением ромбических искажений и сближением параметров решетки (рис. 58).

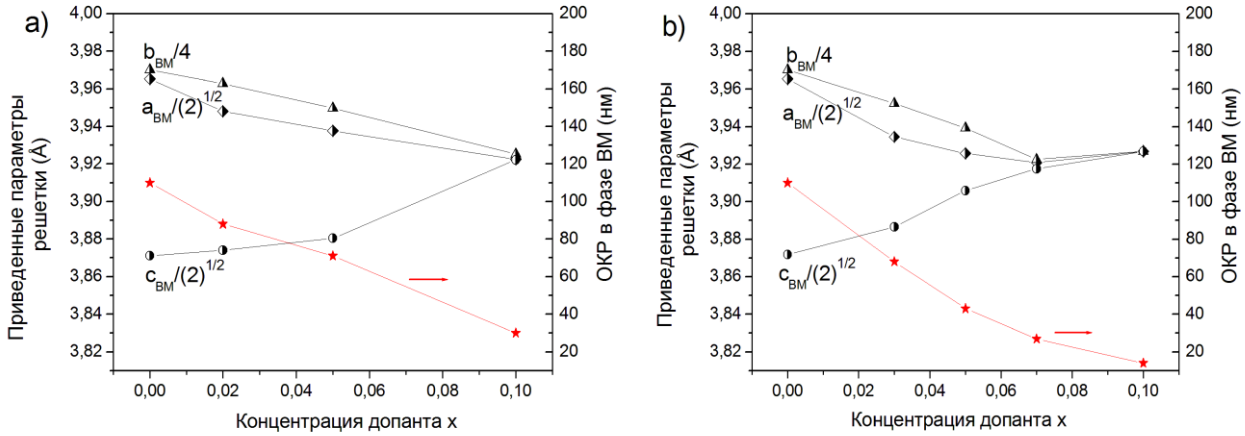

Рис. 58. Приведенные параметры решетки и ОКР ромбического браунмиллерита в зависимости от концентрации допанта для (a) $SrCo_{0.8-y}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+y}$ и (b) $SrCo_{0.8-y}Fe_{0.2}Ta_xO_{2.5+y}$ ($0 \le x \le 0.1$).

Следует отметить, что для допированных соединений при x>0.05 наблюдаются специфичные дифрактограммы, характеризующиеся наличием узких интенсивных рефлексов, характерных для структуры кубического перовскита, и слабых диффузных максимумов, которые могут быть проиндицированы в ячейке браунмиллерита с параметрами $a_{BM} \sim c_{BM} \sim \sqrt{2}a_p$ и $b_{BM}=4a_p$. Подобные дифракционные картины наблюдались при высоких температурах в области стабильности T-фазы. Однако если в случае T-фазы полуширина всех рефлексов была FWHM~0.05, то в данном случае диффузные максимумы имеют полуширину FWHM ~0.2-0.3, в то время как основные рефлексы остаются узкими (FWHM~0.05). Анализ полуширин диффузных максимумов показывает, что с увеличением концентрации допанта ОКР в фазе BM изменяется от 110 до 15 нм (рис. 58). Поскольку с увеличением концентрации допантов возрастает кислородная стехиометрия, можно предположить, что при низких температурах в соединениях с x>0.05 кислородная стехиометрия образцов выходит за пределы области стабильности структуры браунмиллерита и попадает в двухфазную область.

По данным Мессбауэровской спектроскопии в спектрах соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Nb, Ta; $0 \le x \le 0.1$) наблюдаются магнитно-упорядоченные секстеты (рис. 59, табл. 9), соответствующие ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, что характерно для структуры браунмиллерита. С увеличением концентрации допанта в мессбауэровских спектрах наблюдается уширение компонент

(табл. 9), что может быть обусловлено, как высокой дефектностью образцов, так и увеличением концентрации диамагнитного допанта [143]. Важно отметить, что даже в спектрах соединений $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$, $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$, рентгенограммы которых характеризуются наличием узких и широких рефлексов, присутствуют магнитно-упорядоченные компоненты, характерные для структуры браунмиллерита (рис. 59). Отсутствие в мессбауэровских спектрах компоненты, характерной для перовскитной фазы, связано с тем, что избыточный кислород в исследуемых соединениях обусловлен присутствием диамагнитных ионов Ta^{5+} и Nb^{5+} и локализован вблизи этих ионов. Таким образом, наблюдаемые на рентгенограммах сверхструктурные диффузные максимумы соответствуют рефлексам структуры браунмиллерита $(020)_{BM}$, $(121)_{BM}$, $161)_{BM}$, $(222)_{BM}/(062)_{BM}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что допированные соединения характеризуются специфичной микроструктурой на основе браунмиллерита, где избыточный кислород, вероятно, локализован на доменных границах.

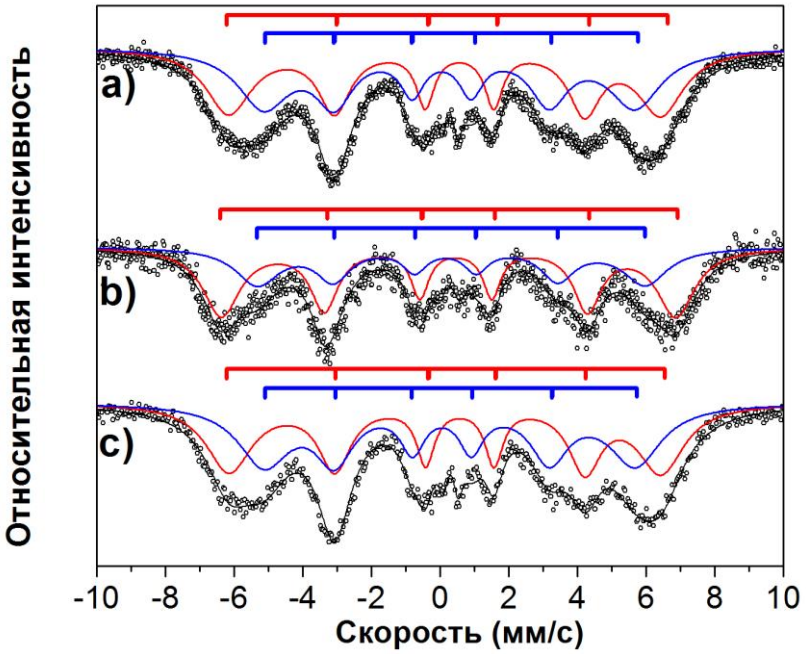

Рис. 59. Мессбауэровские спектры соединений (a) $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$, (b) $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$ и (c) $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$. Красная линия соответствует Fe^{3+}-компоненте в октаэдрическом окружении, синяя линия соответствует Fe^{3+}-компоненте в тетраэдрическом окружении.

Таблица 9. Параметры мессбауэровских спектров исследуемых образцов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; 0<x≤0.1). IS – изомерный сдвиг, QS – квадрупольное расщепление, FWHM –ширина линий, B(T) - величина магнитного поля.

Соединение	Состояние ионов Fe	IS (мм/с)	QS (мм/с)	FWHM (мм/с)	B (T)	I (%)
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$	Fe^{3+} (O)	0.35	-0.34	0.29	13.87	51
	Fe^{3+} (T)	0.16	0.16	0.36	11.98	49
$SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.53}$	Fe^{3+} (O)	0.33	-0.35	0.36	13.50	51
	Fe^{3+} (T)	0.17	0.18	0.54	11.50	49
$SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Ta_{0.05}O_{2.55}$	Fe^{3+} (O)	0.34	-0.24	0.46	12.71	53
	Fe^{3+} (T)	0.15	0.17	0.54	11.07	47
$SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$	Fe^{3+} (O)	0.36	-0.21	0.46	12.58	53
	Fe^{3+} (T)	0.17	0.11	0.68	10.58	47
$SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$	Fe^{3+} (O)	0.35	-0.11	0.50	13.24	56
	Fe^{3+} (T)	0.24	0.09	0.71	11.30	44
$SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.54}$	Fe^{3+} (O)	0.32	-0.33	0.34	13.24	51
	Fe^{3+} (T)	0.16	0.16	0.55	11.42	49
$SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$	Fe^{3+} (O)	0.34	-0.23	0.49	12.65	53
	Fe^{3+} (T)	0.17	0.09	0.71	10.74	47

На рис. 60-62 приведены микрофотографии высокого разрешения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; 0<x≤0.1). Как было показано ранее в разделе 3.1, исходный $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ характеризуется наличием ламеллярной текстуры, образованной 90° доменами со структурой браунмиллерита размерами 60-260 нм (рис. 32-34). В ходе исследования микроструктуры образцов $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$ (рис. 60) и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$ (рис. 61) обнаружено наличие 90° наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита порядка 20-30 нм, что согласуется с оценкой, полученной из полуширины рентгеновских рефлексов. В $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$, как и в случае $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, направления $<010>_{BM}$ и $<101>_{BM}$ связаны двойникованием. В отличие от ламеллярных двойников в образце $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, 90° домены со структурой браунмиллерита в $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$ образуют твидовую текстуру и имеют значительно меньшие размеры.

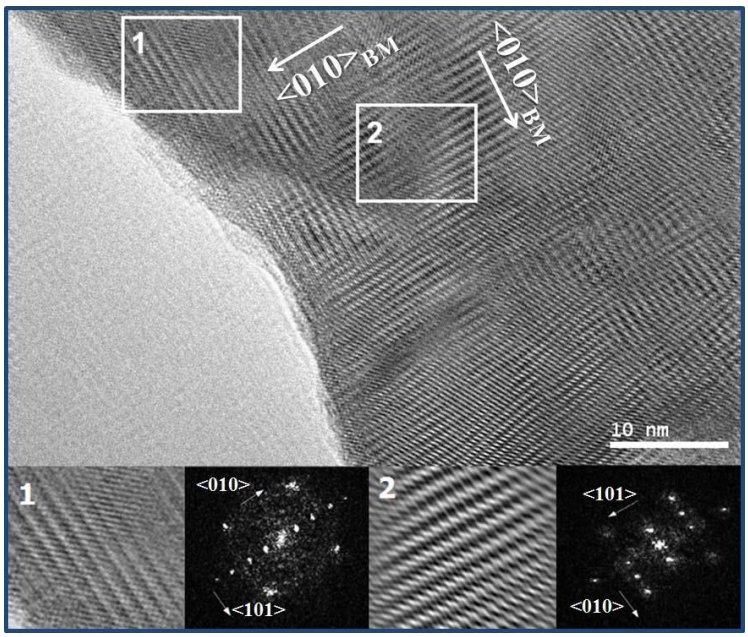

Рис. 60. Данные просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей для соединения $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$, демонстрирующее образование 90° двойников со структурой браунмиллерита.

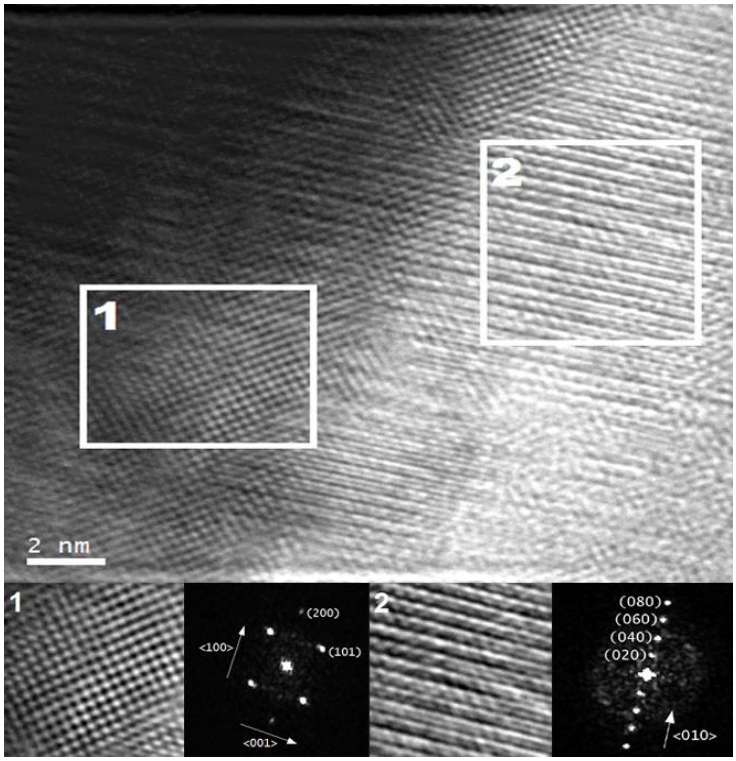

Рис. 61. Данные просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей для соединения $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$, демонстрирующее образование 90° двойников со структурой браунмиллерита.

На микрофотографиях образца $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$ также наблюдаются плоскости с периодичностью 7.8-Å, характерные для структуры браунмиллерита (рис. 62), что согласуется с данными Мессбауэровской спектроскопии (рис. 59b). На дифракционных картинах, полученных быстрым Фурье-преобразованием, наблюдаются рефлексы с межплоскостным расстоянием ~ 7.8Å в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, что, как и в случае образцов $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$, указывает на образование 90° доменной текстуры. Однако в отличие от рассмотренных ранее образцов, где регулярные плоскости с периодичностью 7.8-Å локализованы в областях размерами ~ 20-30 нм, в $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$ эти области имеют значительно меньшие размеры 3-5 нм, при этом плоскости с периодичностью 7.8-Å деформированы и хаотично распределены по объему частицы. Подобное поведение системы наблюдалась в работе [144] при изучении соединения $SrFe_{0.9}V_{0.1}O_{2.6}$.

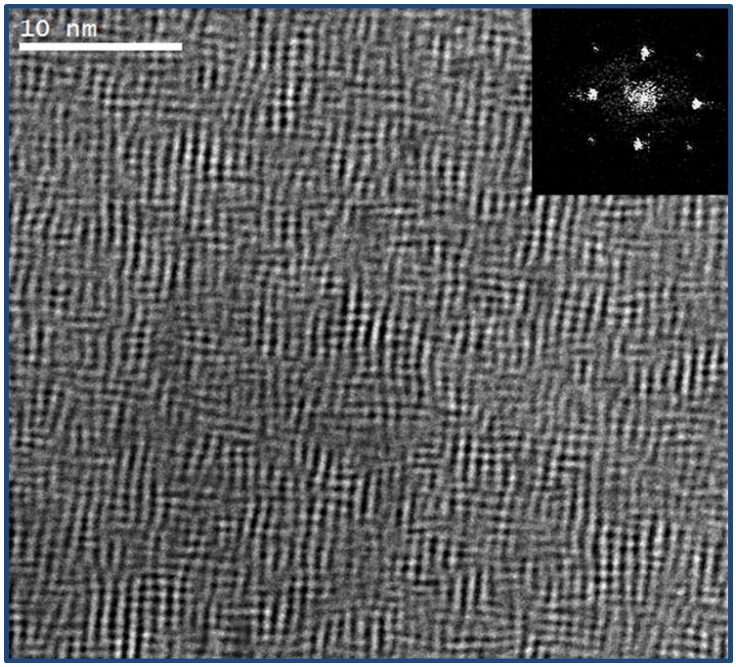

Рис. 62. Данные просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье выделенных областей для соединения $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$.

Следует отметить, что полученные структурные данные указывают на корреляцию между степенью допирования (x), размером домена (D) и ромбическими искажениями решетки браунмиллерита. Для компенсации высокого заряда (5+) ионов допантов необходимо заполнение не только первой координационной сферы (с

образованием октаэдров Nb/TaO_6), но и второй (с образованием октаэдров Co/FeO_6). В результате происходит образование кластеров состава Sr_2BMO_6 (B=Co, Fe; M=Nb, Ta) – соответствующих составу двойного перовскита и имеющих кубическую структуру. Вероятно, такие кластеры «двойного перовскита» на основе допанта впоследствии выступают в качестве центров зародышеобразования кубической решетки (флуктуирующим центром), на которых локализуется избыточный кислород. Чем больше в системе таких центров, тем выше симметрия системы. Повышение симметрии системы сопровождается уменьшением различий структурных параметров решетки фаз перовскита и браунмиллерита, что обеспечивает когерентность решеток вблизи границ без их деформации, и как следствие понижает энергетику доменных границ. В свою очередь, снижение энергии доменных границ позволяет увеличить их число, а соответственно и уменьшить размеры.

Таким образом, показано, что специфичные рентгенограммы с узкими интенсивными рефлексами структуры кубического перовскита и слабоинтенсивными диффузными максимумами, наблюдаемые для ряда соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0.5<x\leq0.1$) в области температур от комнатной до 400°C, отражают формирование наноразмерных 90° доменов со структурой браунмиллерита. Увеличение концентрации высокозарядных допантов сопровождается снижением ромбических искажений вплоть до их полного исчезновения и уменьшением размеров браунмиллеритных доменов.

4.5. Классификация СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Nb, Ta; $0\leq x\leq0.1$) как сегнетоэластиков

В 3 главе мы показали, что СКЭП перовскит состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ является сегнетоэластиком. Как отмечалось ранее, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность имеют общую природу - деформацию кристаллической решетки. В связи с этим мы полагаем, что модели и представления, развитые для практически более важного класса сегнетоэлектриков, можно использовать для развития представлений о сегнетоэластиках. В данном разделе, мы рассмотрим полученные результаты исследования структурно-фазового поведения соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0\leq x\leq0.1$) с точки зрения представлений, развитых для сегнетоэлектриков и сегнетоэлектрических релаксоров.

В исходном недопированном соединении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ с изовалентными B катионами (B=Co^{3+}, Fe^{3+}), в котором отсутствует композиционный и зарядовый беспорядок, происходит фазовый переход в низкотемпературную фазу браунмиллерита. При этом в низкотемпературной фазе образуются домены микронного размера, что характерно для сегнетоэластиков. Наличие фазового перехода в состояние с дальним порядком, а также формирование микронных двойников в низкотемпературной фазе, по аналогии с сегнетоэлектриками, позволяет отнести $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ к “классическим сегнетоэластикам”. Однако в отличие от классических сегнетоэлектриков, где наблюдается резкий фазовый переход, в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ область фазового перехода составляет ~70°C и образуется промежуточная T фаза. С одной стороны, такое различие, связано с тем, что спонтанная деформация, возникающая в решетке $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, обусловлена процессами упорядочения и перераспределения кислородных вакансий. С другой стороны, в ряде работ [87, 110] показано, что в классических сегнетоэлектриках в узком температурном диапазоне вблизи температуры фазового перехода существует эргодическое состояние, характеризующееся наличием динамических наноразмерных областей. Как было показано в разделе 3.2, тетраэдрические слои браунмиллерито-подобной структуры фазы T могут быть представлены в виде фрагментов тетраэдрических цепей, непрерывно изменяющих ориентацию. На основании чего, можно предположить, что фаза T в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ является аналогом эргодического состояния в сегнетоэлектриках.

Таким образом, структурно-фазовое поведение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ соответствует поведению классических сегнетоэлектриков, которые характеризуются наличием эргодического состояния в узком температурном диапазоне вблизи температуры фазового перехода, что позволяет отнести $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ к “классическим сегнетоэластикам”.

В ходе исследования строения высокотемпературных фаз $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$, на примере соединения $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$, показано, что строение фазы P_1 вблизи температуры фазового перехода может быть представлено в виде наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита, что согласуется с данными работ [57, 68, 69]. Предложенная модель строения высокотемпературной фазы P_1 может быть модифицирована с учетом представлений о высокотемпературном эргодическом

состоянии сегнетоэлектрических релаксоров. На основании данных рентгеновской дифракции (узких рефлексов кубической $Pm\bar{3}m$ фазы) и мессбауэровской спектроскопии (наличие октаэдров и тетраэдров ^{57}Fe в соотношении 1:1, характерном для браунмиллерита) можно предположить, что в высокотемпературной кубической фазе P_1, вблизи перехода в P_1-T, существуют динамичные случайно ориентированные нанодомены со структурой браунмиллерита, являющиеся аналогами PNR в высокотемпературной фазе сегнетоэлектрических релаксоров. По-видимому, в нашем случае такие области одновременно являются и CNR. Вероятно, упорядочение с образованием …OTOT… последовательности слоев провоцируют возникновение деформации в перовскитной субъячейке, для компенсации которой нанодомены ориентируются под углом 90° относительно друг друга. Динамичность, малые размеры и суперпозиция таких браунмиллеритных доменов приводят к тому, что на рентгенограммах отсутствуют сверхструктурные рефлексы, характерные для вакансионно-упорядоченных фаз. Таким образом, высокотемпературную фазу P_1 в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0\leq x\leq 0.01$) вблизи температуры фазового перехода можно рассматривать как аналог эргодического состояния в сегнетоэлектрических релаксорах.

Вероятно, при температурах значительно выше температуры фазового перехода в исследуемых соединениях существует параэластичная разупорядоченная кубическая фаза. Как показано в работе [58], на кривых зависимости электрического сопротивления от температуры близкого по составу соединения $SrCoO_{3-\delta}$ наблюдается излом при ~920-950°C, который авторы интерпретируют как переход из псевдо-кубической структуры, состоящей из низкосимметричных микродоменов, в истинную кубическую структуру с разупорядоченными вакансиями.

Введение высокозарядных сегнетоактивных ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в структуру $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, сопровождающееся образованием композиционного и зарядового беспорядка в кристаллической решетке, приводит к расширению областей существования высокотемпературных фаз T и P_1, являющихся аналогами эргодического состояния в сегнетоэлектрических релаксорах. В соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta) с концентрацией допантов $0<x\leq 0.05$ понижение температуры сопровождается ростом наноразмерных браунмиллеритных доменов в фазе P_1 и их корреляцией из-за упругих взаимодействий, что приводит к образованию

Т фазы с динамично разупорядоченными тетраэдрическими цепями. Дальнейшее падение температуры вымораживает наиболее мягкие моды и приводит к образованию упорядоченной структуры браунмиллерита. При этом размеры микродоменов в низкотемпературной фазе браунмиллерита уменьшаются с увеличением концентрации допанта (рис. 42-48). Таким образом, соединения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.05$) с одной стороны испытывают переход в низкотемпературную фазу браунмиллерита с дальним порядком, что характерно для классических сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. С другой стороны, в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.05$) расширяется область существования высокотемпературных фаз Т и P_1, являющихся аналогами эргодического состояния, что характерно для сегнетоэлектрических релаксоров. На основании чего, мы предполагаем, что $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.05$) сочетают в себе одновременно свойства классических сегнетоэластиков и сегнетоэластических релаксоров.

При дальнейшем увеличении композиционного и зарядового беспорядка в соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta) с концентрацией допанта $0.05<x\leq0.1$ фаза P_1 существует в очень широком интервале температур (рис. 52-54). По-видимому, динамические нанодомены на основе браунмиллерита в высокотемпературной фазе P_1 при понижении температуры взаимодействуют, постепенно увеличиваясь в размерах. Когда размеры доменов достигают определённого размера, на дифракционных картинах возникают диффузные максимумы, характерные для структуры браунмиллерита (рис. 52-54). При некой температуре происходит переход в замороженное (статическое наноструктурированное) состояние на основе структуры браунмиллерита. В ходе исследования строения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta) с $0.05<x\leq0.1$ при комнатной температуре обнаружено наличие наноразмерных доменов с упорядочением вакансий, характерным для структуры браунмиллерита (рис. 60-62). Таким образом, структурно-фазовое поведение $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.05$), а именно отсутствие фазового перехода в фазу браунмиллерита с дальним порядком и образование нанодоменной структуры, согласуется с поведением сегнетоэлектрических релаксоров и позволяет отнести $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Nb, Ta; $0<x\leq0.05$) к “сегнетоэластичным релаксорам”.

Очевидно, что наличие в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb) эргодического состояния, для которого характерно динамическое наноструктурирование, обусловленное специфичными колебаниями решетки в релаксорном состоянии, может объяснить улучшение кислородных транспортных свойств при малых концентрациях допантов [20, 22, 23, 77, 78]. Более того, как показало, проведенное исследование, допирование высокозарядными катионами Ta^{5+} и Nb^{5+} сопровождается расширением областей существования фаз T и P_1, отнесенных к эргодическому состоянию, что объясняет высокие значения кислородных потоков в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb) при температурах ниже 700°C. В свою очередь наличие нанодоменной текстуры в исследуемых соединениях при комнатной температуре может объяснить необычайно высокие транспортные свойства этих соединения при низких температурах.

Итак, с точки зрения структурно-фазового поведения по аналогии с сегнетоэлектриками, СКЭП оксиды $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0<x\leq0.05$) в зависимости от концентрации допантов могут быть классифицированы следующим образом: при x=0 классические сегнетоэластики, при $0.05<x\leq0.1$ “сегнетоэластичные релаксоры”, в промежуточной области с $0<x\leq0.05$ соединения сочетают в себе одновременно свойства классических сегнетоэластиков и “сегнетоэластичных релаксоров” [145].

Глава 5. Влияние кислородной нестехиометрии на микроструктуру и строение $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5\pm y}$ (x=0, 0.05)

Композиционный и зарядовый беспорядок в СКЭП оксидах может возникать не только в случае частичных изоморфных замещений в катионных подрешетках, но и при изменении кислородной стехиометрии. Так отклонение кислородной стехиометрии от 3-δ=2.5 в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ сопровождается образованием B^{2+} или B^{4+} катионов. В данной главе мы рассмотрим влияние композиционного и зарядового беспорядка, возникающего при отклонении кислородной стехиометрии от 3-δ~2.5, на структурно-фазовое поведение исходного и допированного ионами Nb^{5+} перовскита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

5.1. Строение нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (0≤x≤0.1) с кислородной стехиометрией 3-δ>2.5+x

Согласно фазовой диаграмме (рис. 39) в области давлений $pO_2>10^{-1}$ атм кислородная стехиометрия перовскита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ превышает 3-δ>2.5 в широком диапазоне температур, что подразумевает наличие в структуре разновалентных ионов $(Co/Fe)^{4+/3+}$. *In situ* дифракционные исследования показали, что при охлаждении на воздухе $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ характеризуются структурой кубического перовскита в интервале температур 30-900°C. Однако ниже 300°C на рентгенограммах возникают слабоинтенсивные диффузные максимумы (рис. 63). Схожие эффекты на рентгенограммах наблюдались при охлаждении допированных соединений $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; 0.5<x≤0.1) (рис. 52-54), характер микроструктуры и фазовых превращений которых позволил классифицировать их как сегнетоэластичные релаксоры.

Охлажденное до комнатной температуры соединение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ имеет кислородную стехиометрию 3-δ=2.66 и характеризуется специфичными дифрактограммами с узкими интенсивными рефлексами структуры кубического перовскита и «сверхструктурными» слабоинтенсивными диффузными максимумами, указывающими на наличие в кристаллической решетке плоскостей с периодичностью ~ $2a_p$ (рис. 64). Допированные соединения $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.69}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.01}O_{2.74}$, полученные в ходе медленного охлаждения на воздухе,

характеризуются схожими рентгенограммами (рис. 64). Причем с увеличением концентрации допанта интенсивность диффузных максимумов уменьшается. В главе 4 было показано, что схожие специфичные рентгенограммы с узкими и широкими рефлексами, наблюдаемые в допированных соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0.5<x\leq0.1$) при комнатной температуре, отражают наличие 90° наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита. Однако допированные соединения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0.5<x\leq0.1$), рассматриваемые в главе 4, значительно отличаются по содержанию кислорода от $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$, $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.69}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.01}O_{2.74}$, полученных в ходе медленного охлаждения, что подразумевает существование определенных различий в строении этих соединений.

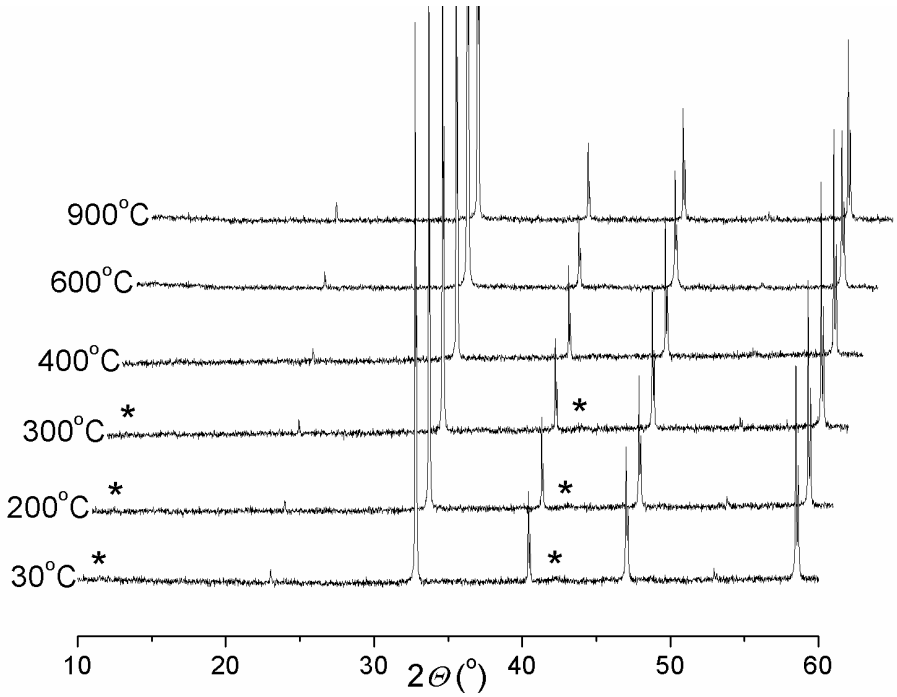

Рис. 63. Дифракционные данные для соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ в ходе охлаждения на воздухе.

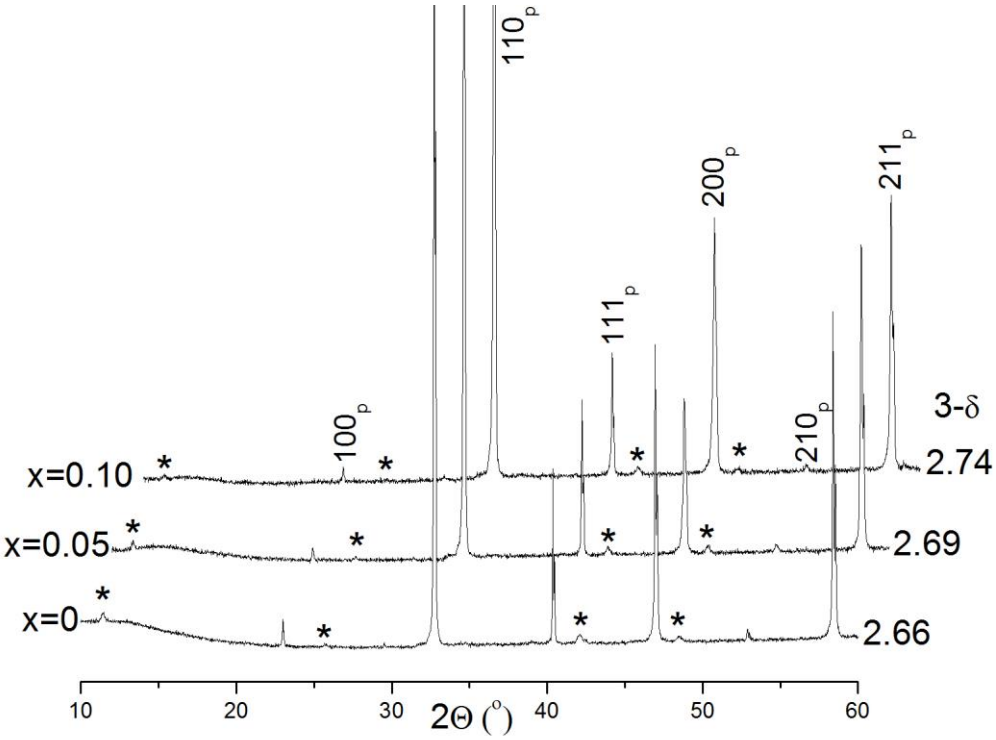

Рис. 64. Рентгенограммы соединений $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$, $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.69}$ и $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.74}$, полученные медленным охлаждением на воздухе. Символ * соответствует дополнительным диффузным максимумам.

С помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда была предпринята попытка уточнения (определения) структуры $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ в кристаллических решетках, для которых характерно наличие плоскостей с периодичностью ~ $2a_p$: ромбического браунмиллерита $ABO_{2.5}$ (Icmm), фазы Гринье $ABO_{2.67}$ ($P2_1ma$), ромбического $ABO_{2.75}$ (Cmmm), тетрагонального $ABO_{2.87}$ (I4/mmm), а также двойного перовскита $A_2B_2O_6$ ($Fm\bar{3}m$) (табл. 10). Полученные в результате полнопрофильного анализа R_{exp}, R_{wp}, R_p факторы (табл. 10), позволяющие судить о корректности выбранных моделей, имеют достаточно низкие величины. Это связано с тем, что рефлексы с малой интенсивностью вносят меньший вклад в величины критериев соответствия. При этом перечисленные выше структуры, некорректно описывают интенсивность и ширину «сверхструктурных» дифракционных максимумов с малой интенсивностью.

Таблица 10. Структурные параметры и R_{exp}, R_{wp}, R_p факторы при уточнении структуры соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ в различных пространственных группах.

Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	R_{exp}	R_{wp}	R_p	GOF
$ABO_{2.5}$ (Icmm)	5.468 (5)	15.468 (6)	5.469 (4)	0.73	4.61	2.17	6.36
$ABO_{2.67}$ ($P2_1ma$)	5.466 (1)	11.606 (3)	5.469 (1)	0.73	4.41	2.24	6.08
$ABO_{2.75}$ (Cmmm)	10.942 (1)	7.728 (1)	5.471(1)	0.73	3.88	1.93	5.35
$ABO_{2.87}$ (I4/mmm)	10.941 (1)	10.941 (1)	7.729 (1)	0.73	3.91	1.73	5.39
ABO_3 (Pm3m)	3.867(1)	3.867(1)	3.867(1)	0.73	4.15	1.73	5.72
$A_2B_2O_6$ (Fm3m)	7.734(1)	7.734(1)	7.734(1)	0.73	6.70	2.64	9.23
Icmm Pm3m	5.468 (5) 3.867(1)	15.468 (6) 3.867(1)	5.469 (4) 3.867(1)	0.73	3.95	1.65	5.45

Экстраполяция данных из фазовой диаграммы $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис. 44) до комнатной температуры позволяет полагать, что $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ по содержанию кислорода попадает в двухфазную область. Более того, для экспериментальной рентгенограммы характерно наличие двух наборов рефлексов с различной шириной и интенсивностью. На основании чего, была предпринята попытка описать рентгенограмму $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ различной комбинацией фаз с параметрами ячейки, приведенными в таблице 10. Наилучший результат был достигнут для двухфазной системы: кубический перовскит (78%) и «псевдокубический» браунмиллерит (22%). При этом диффузные максимумы отвечают структуре браунмиллерита с размерами частиц D ~ 20 нм, а интенсивные рефлексы отвечают структуре кубического перовскита с размерами частиц D>100 нм.

Для того чтобы подтвердить предположение о двухфазности исследуемых соединений, были выполнены исследования строения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ с помощью Мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. В Мессбауэровском спектре соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ (рис. 65) наблюдаются две парамагнитные компоненты, характерные для структуры перовскита. Следует отметить, что магнитно-упорядоченные секстеты, характерные для структуры браунмиллерита, отсутствуют в спектре исследуемого образца, хотя по данным количественного анализа, интегральная интенсивность браунмиллеритной

компоненты в спектре образца, описанного в двухфазной системе, должна составлять ~20%. Исследование микроструктуры $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ с помощью ПЭМВР свидетельствуют о наличии только одной фазы – браунмиллерита (рис. 66). Вероятно, это связано с тем, что в восстановительных условиях колоны электронного микроскопа происходит локальный нагрев образца пучком электронов. Экстраполяции данных из фазовой диаграммы $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ до низких температур, показывает, что исследуемое соединение в таких условиях имеет состав по кислороду близкий к составу фазы браунмиллерита. Таким образом, данные рентгеновского анализа, Мессбауэровской спектроскопии и ПЭМВР находятся в противоречии.

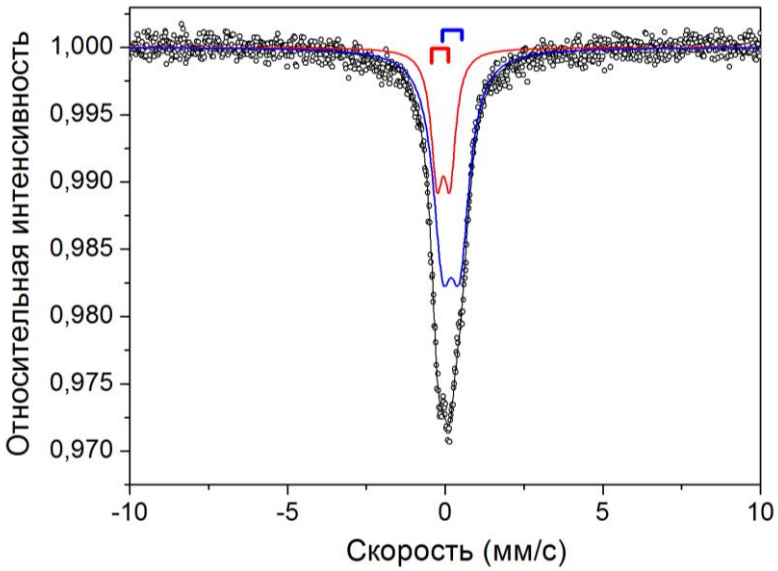

Рис. 65. Мессбауровский спектр $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$, полученного медленным охлаждением на воздухе. Красная линия соответствует Fe^{4+}-компоненте в октаэдрическом окружении, синяя линия соответствует Fe^{3+}-компоненте в тетраэдрическом окружении.

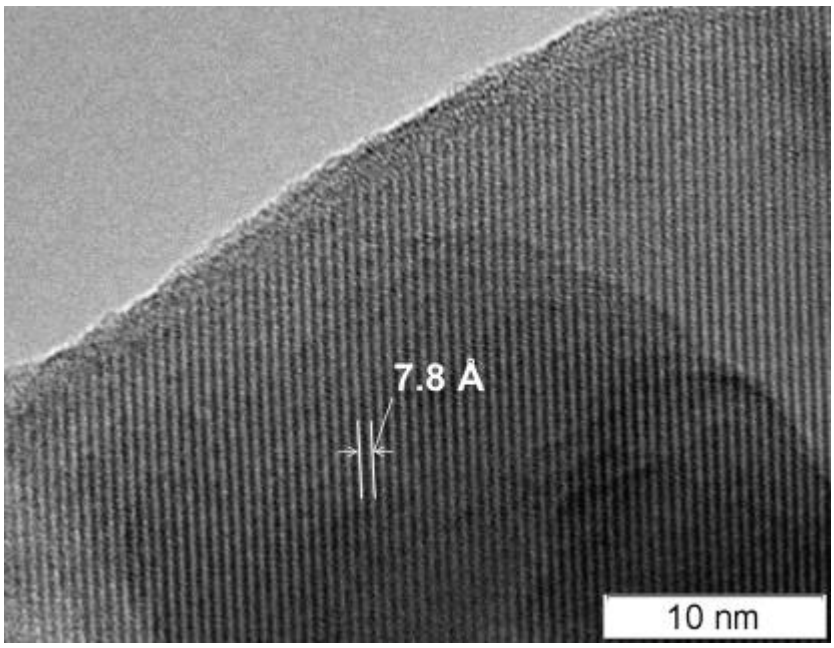

Рис. 66. Микрофотография высокого разрешения образца $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$, демонстрирующая наличие структуры браунмиллерита.

Как известно, удобным способом для получения данных о фазовом составе нестехиометрических перовскитов со смешанной проводимостью в зависимости от стехиометрии является хронопотенциометрия [10, 11]. На рис. 67 представлено изменение потенциала материала рабочего электрода $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ от переноса заряда $n=\delta/2$ (кислородной стехиометрии) в гальваностатическом режиме при анодном окислении. В качестве материала рабочего электрода был использован образец $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$, полученный закалкой в атмосфере с низким pO_2. На полученной «E - 3-δ» кривой можно выделить три характерные области: 1) начальная область, где наблюдается монотонный рост потенциала, соответствующая образованию твердых растворов со структурой браунмиллерита; 2) плато, соответствующее двухфазному состоянию исследуемого соединения (перовскит и браунмиллерит); 3) область, в которой происходит дальнейший рост потенциала, соответствуюшая дальнейшему окислению образцов с образованием вакансионно-упорядоченных фаз и твердых растворов со структурой перовскита [10, 11].

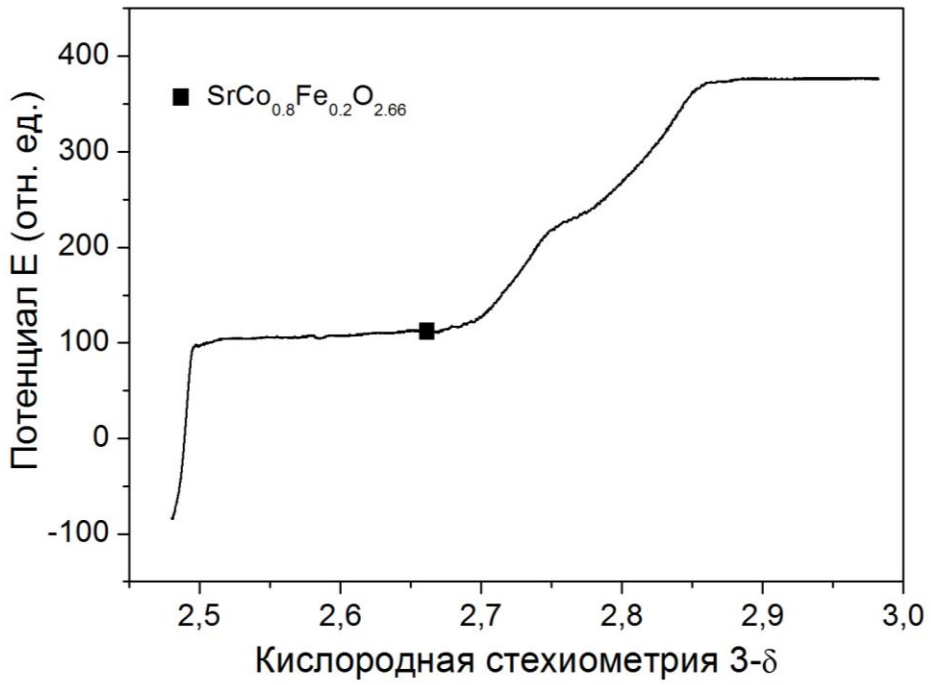

Рис. 67. Гальваностатическое анодное окисление соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ при комнатной температуре в 1М растворе KOH: изменение потенциала E в зависимости от кислородной стехиометрии 3-δ.

Следует отметить, что кислородная стехиометрия в соединении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ соответствует двухфазному участку окисления, что согласуется с данными рентгенофазового анализа (табл. 10) и экстраполяцией данных из фазовой диаграммы $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ до комнатной температуры. Для получения более детальной информации о фазовом составе исследуемых были проведены *ex situ* рентгеновские дифракционные исследования продуктов анодного окисления $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$ в гальваностатическом режиме (рис. 68) [146]. Как упоминалось ранее, при кислородной стехиометрии 3-δ=2.48 образец имеет структуру браунмиллерита. Согласно полученным данным, увеличение кислородной стехиометрии в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ от 2.48 до 2.52 сопровождается заметным уменьшением параметров решетки (рис. 68b), что свидетельствует о существовании области гомогенности фазы браунмиллерита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5\pm\varepsilon}$ (ε~0.02) и согласуется с фазовой диаграммой (рис. 39), полученной в [72].

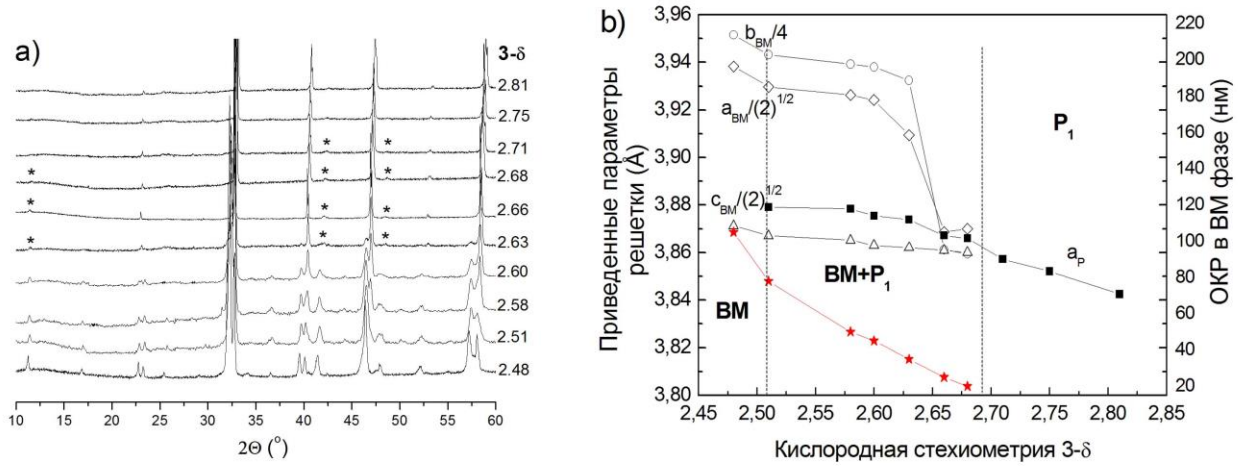

Рис. 68. *Ex situ* дифракционные данные (a), параметры решетки обнаруженных фаз и ОКР в фазе ВМ (b) образцов с различной кислородной стехиометрией 3-δ, полученных в ходе электрохимического окисления $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$.

Дальнейшее увеличение содержания кислорода в образце (2.52<3-δ<2.7), в соответствии с двухфазным режимом окисления, приводит к монотонному падению интенсивности и увеличению полуширин рефлексов браунмиллерита, и одновременному росту интенсивности узких перовскитных рефлексов (рис. 68a). Однако при приближении к составу 2.66 наблюдается аномалия в поведении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$: ромбические искажения структуры браунмиллерита резко снижаются. В результате для образцов с кислородной стехиометрией 3-δ=2.66-2.68 фаза браунмиллерита имеет псевдокубическую ячейку с параметрами, совпадающими с параметрами перовскитной фазы (рис. 68b). При дальнейшем увеличении кислородной стехиометрии (2.7<3-δ<3) диффузные максимумы исчезают, а полученные рентгенограммы могут быть проиндицированы в ячейке кубического перовскита.

Оценка размеров ОКР по методу Вильямсона – Холла в области 2.5<3-δ<2.7 показывает, что с увеличением кислородной стехиометрии полуширины браунмиллеритных рефлексов, связанных с направлением $[010]_{ВМ}$ увеличиваются, а, следовательно, уменьшается ОКР в фазе браунмиллерита в направлении $[010]_{ВМ}$ от 75 до 15 нм (рис. 68b). Таким образом, окисление $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ протекает в двухфазном режиме, при этом с увеличением кислородной стехиометрии области со структурой браунмиллерита уменьшаются в размерах. Вероятно, из-за близости структур браунмиллерита и перовскита для системы является энергетически более выгодным

образовать микрогетерогенную систему на основе когерентно сочлененных доменов разного состава, чем макроскопическую смесь двух фаз. По-видимому, существует критический размер браунмиллеритных доменов (~20-30 нм), при достижении которого, энергетически выгодным является снижение ромбических искажений кристаллической решетки браунмиллерита, что позволяет минимизировать упругие напряжения, возникающие из-за несоответсвия параметров решеток фаз браунмиллерита и перовскита. Корреляция размеров доменов и ромбических искажений решетки браунмиллерита также прослеживается и в допированных соединениях $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0<x\leq0.1$), рассматриваемых в главе 4.

Таким образом, на основании анализа полуширин диффузных максимумов, согласно которому наблюдается уменьшение ОКР вдоль направления $[010]_{BM}$, строение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ может быть представлено в виде микрогетерогенной системы с когерентно сочлененными доменами со структурой перовскита (более 100 нм) и браунмиллерита (~20 нм), чередующимися вдоль направления $[010]_{BM}$. Подобное строение на основе браунмиллеритных нанодоменов, распределенных в перовскитной матрице, описано для близкого по составу соединения $SrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.635}$ в работе [65]. Аналогичное строение также имеют допированные соединения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0.5<x\leq0.1$), рассматриваемые в главе 4. Однако в мессбауэровском спектре $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ отсутствуют магнитно-упорядоченные компоненты, характерные для структуры браунмиллерита, в отличие от $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5+y}$ (M=Ta, Nb; $0.5<x\leq0.1$). Вероятно, такое различие обусловлено тем, что в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ диамагнитные прослойки со структурой перовскита, разделяющие домены со структурой браунмиллерита, характеризуются большими размерами. В результате чего, нарушается дальний порядок магнитного упорядочения, что сопровождается исчезновением сигнала от магнитноупорядоченных областей со структурой браунмиллерита.

Допированные перовскиты $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.05, 0.1), полученные в ходе медленного охлаждения на воздухе, характеризуются схожими рентгенограммами с узкими и широкими рефлексами, что позволяет предположить, что допированные соединения также попадают по содержанию кислорода в двухфазную область.

Ex situ рентгеновские дифракционные исследования продуктов анодного окисления $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ в гальваностатическом режиме в области

кислородной стехиометрии 2.52≤3-δ≤2.69 представлены на рис. 69. Согласно полученным данным, область 2.52≤3-δ≤2.54 отвечает области гомогенности браунмиллерита. В области кислородной стехиометрии 2.55≤3-δ≤2.69 наблюдается окисление в двухфазном режиме, сопровождающееся сближением параметров решетки фазы браунмиллерита при достижении кислородной стехиометрии 2.64, что, по-видимому, связано с образованием браунмиллеритных доменов в перовскитной матрице. При дальнейшем повышении кислородной стехиометрии до 2.69 наблюдается дальнейшее сближение параметров фазы браунмиллерита, сопровождающееся снижением интенсивности дополнительных диффузных максимумов.

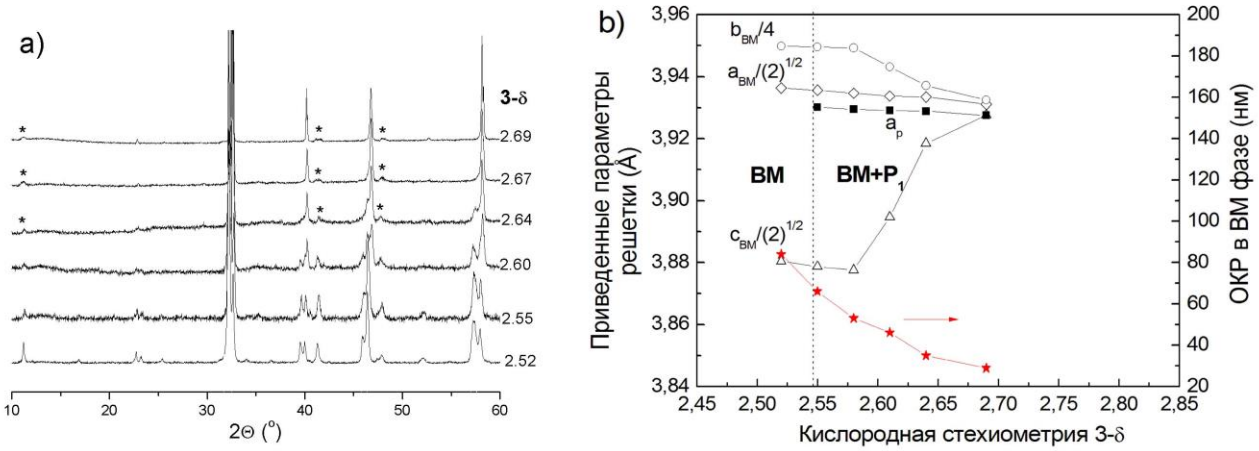

Рис. 69. *Ex situ* дифракционные данные (a), параметры решетки фазы ВМ, а также ОКР в фазе ВМ (b) образцов $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ с различной кислородной стехиометрией 3-δ, полученных в ходе электрохимического окисления.

Перовскит $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$, при кислородной стехиометрии 3-δ=2.58 и 3-δ=2.74 характеризуется наличием специфичных рентгенограмм с браунмиллеритными диффузными максимумами на фоне узких перовскитных рефлексов (рис. 57а, 64). При этом диффузные максимумы в исходном $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$ характеризуются меньшими полуширинами и большими интенсивностями по сравнению с $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.74}$. Таким образом, перовскит $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.58}$ уже находится в двухфазной области, которая, как уже не раз наблюдалось, является «микрогетерогенным раствором», т.е. состоит из когерентно сочлененных доменов браунмиллерита и перовскита, размеры которых изменяются в зависимости от кислородной стехиометрии.

По формуле Дебая было выполнено моделирование теоретической рентгенограммы на основании предложенной модели микрогетерогенного строения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1) перовскитов. В качестве модельного объекта было выбрано соединение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66.}$ В модели слои кубического перовскита $ABO_{3-\delta}$ (3-δ=2.7) (..OOO..) когерентно сращивали со слоями браунмиллерита $A_2B_2O_5$ (..OTOT…) вдоль направления $[010]_{BM}$, согласно данным ex-situ рентгеновского дифракционного исследования продуктов анодного окисления $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$. Для выполнения условия когерентности, параметры решеток фаз браунмиллерита и перовскита должны отвечать соотношению: $a_{BM}=c_{BM}=\sqrt{2}a_p$ и $b_{BM}=4a_p$, что согласуется с дифракционными данными (рис. 68b). Для сочленения фаз в плоскости $[101]_{BM}$ использовали ячейку, построенную на диагоналях ячейки перовскита. Исходя из кислородной стехиометрии 3-δ=2.66 и с учетом того, что браунмиллеритная ячейка (OTOT’) примерно в четыре раза больше ячейки перовскита (O) рассчитаны вероятности появления слоев OTOT’ и O. Варьирование толщины слоев показало, что наилучшее соответствие наблюдается при толщинах 20 нм для фазы браунмиллерита и 80 нм для фазы перовскита, что согласуется с экспериментально определенными ОКР (рис. 70). Таким образом, предложенная модель наноструктурирования нестехиометрического $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ имеет хорошее соответствие с экспериментальными данными; она отражает специфику рентгенограммы, а именно наличие узких интенсивных перовскитных рефлексов и слабых диффузных максимумов, связанных с существованием наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита [146]. Рассматриваемая нами модель одномерного беспорядка является общим случаем, описывающим когерентное сочленение доменов различного состава (наноструктурирование). Моделирование трехмерного беспорядка, в частности формирование 90° микродоменов, разделенных прослойками фазы отличного состава, является более сложной задачей, хотя и является частным случаем одномерного беспорядка. Так, в работе [147] показано, что теоретические дифракционные картины, полученные моделированием трехмерного беспорядка в перовскитах на основе $SrFeO_{3-\delta}$, образованного доменами со структурой браунмиллерита и перовскита, имеют хорошее соответствие с экспериментальными данными, отражая всю их специфику.

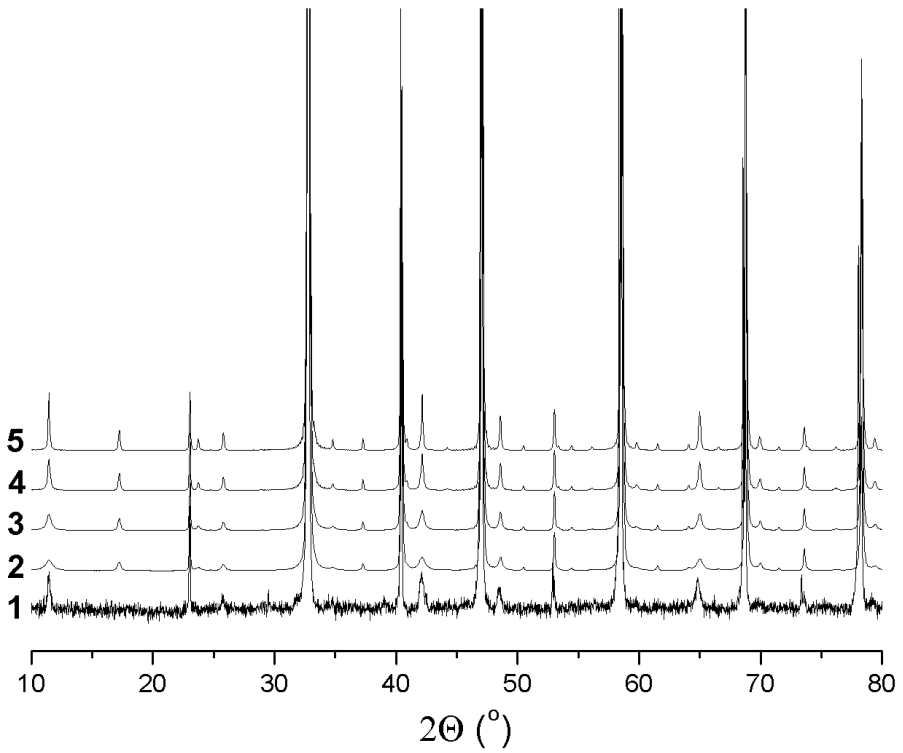

Рис. 70. Экспериментальная рентгенограмма соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$ (1) и модельные дифрактограммы, полученные чередованием слоев кислород-дефицитного кубического перовскита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (3-δ=2.70, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и браунмиллерита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ с различными толщинами слоев: (2) –20 нм и 5 нм, (3) – 30 нм и 8 нм, (4) – 80 и 20 нм, (5) – 130 и 30 нм, соответственно.

Таким образом, при охлаждении на воздухе соединение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (3-δ>2.5) с композиционным беспорядком, обусловленным кислородной стехиометрией, попадает в двухфазную область (перовскит и браунмиллерит). При понижении температуры происходит пересыщение твердого раствора $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и его распад. Возможными механизмами является гомогенное зародышеобразование спинодальный распад, в которых предполагаются флуктуации по составу на начальной стадии, а затем формирование наноразмерных областей различного состава. Очевидно, что формирование доменов должно проходить с учетом минимизации механических напряжений, возникающих из-за структурных несоответствий образующихся фаз. Таким образом, образующаяся микрогетерогенная система должна обладать сегнетоэластичными свойствами.

Допированные соединения $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ с концентрацией допанта x>0.05 выходят из области гомогенности браунмиллерита. При этом, как было показано

ранее в главе 4, образуются микрогетерогенные растворы на основе когерентно сочлененных доменов со структурой браунмиллерита, которые ориентированы относительно друг друга в соответствии с сегнетоэластичным характером данных соединений, по границам которых распределяется избыточный кислород, формируя фазу перовскита. Интересно отметить, что электрохимическое окисление $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.05, 0.1), протекающее в двухфазном режиме, также сопровождается образованием микрогетерогенной системы. Это интересный результат с точки зрения топохимии: окисление происходит не с поверхности образца с образованием на поверхности слоя высшего оксида - перовскита, а эндотаксиально – с образованием в объеме образца равномерно распределенных доменов со структурой перовскита. Это свидетельствует о том, что доменные стенки являются каналами облегченной диффузии ионов кислорода, что согласуется с представлениями о кислородном транспорте в нестехиометрических перовскитах, развитыми в работах [10, 11, 135].

5. 2. Строение нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.05) с кислородной стехиометрией 3-δ<2.5+x

Согласно фазовой диаграмме (рис. 39), при низких pO_2 существует область (фаза P_2), в которой в широком интервале температур кислородная стехиометрия перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0, 0.05) не превышает значения 2.5+x, что подразумевает наличие композиционного и зарядового беспорядка в структуре этих соединений за счет образования ионов Co^{2+}. С помощью длительного отжига в атмосфере с низким pO_2~10^{-7} атм при 900°C с последующим резким охлаждением до комнатной температуры получено соединение состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$. Рентгенограмма $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$ характеризуется наличием интенсивных перовскитных рефлексов и слабоинтенсивных диффузных максимумов (рис. 71). Как было показано ранее в главе 4, схожие специфичные рентгенограммы с узкими и широкими рефлексами отражают формирование 90° наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита. В области углов 2Θ~32°(110_p), 46°(200_p), 57°(211_p) наблюдается небольшие расщепление рефлексов, что указывает на тетрагональное искажение перовскитной подрешетки. Согласно оценкам по формуле Шеррера и по методу Вильямсона-Холла размеры браунмиллеритных доменов составляют около 20 нм.

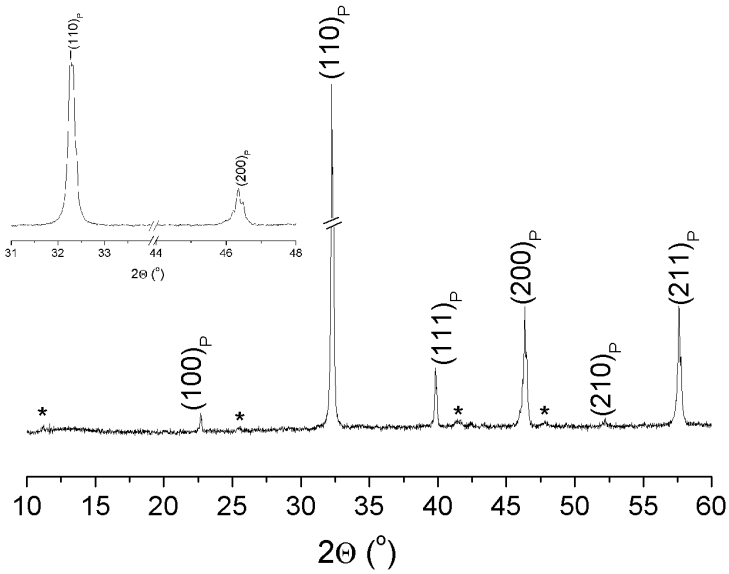

Рис. 71. Рентгенограмма соединения $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$. Символ * относиться к диффузным максимумам.

Наличие в исследуемом соединении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$ браунмиллеритных доменов подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский спектр $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36,}$ как и в случае $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.48}$, состоит из двух магнитно-упорядоченных секстетов, с параметрами характерными для структуры браунмиллерита (рис. 72а). Особенностью спектра является наличие широких асимметричных компонент, что указывает на высокую концентрацию структурных неоднородностей и дефектов кристаллической решетки. Полученные данные согласуются с результатами ПЭМВР [70, 71], которые доказывают наличие 90° микродоменов со структурой браунмиллерита в близком по составу соединении $SrCoO_{2.31+\delta}$.

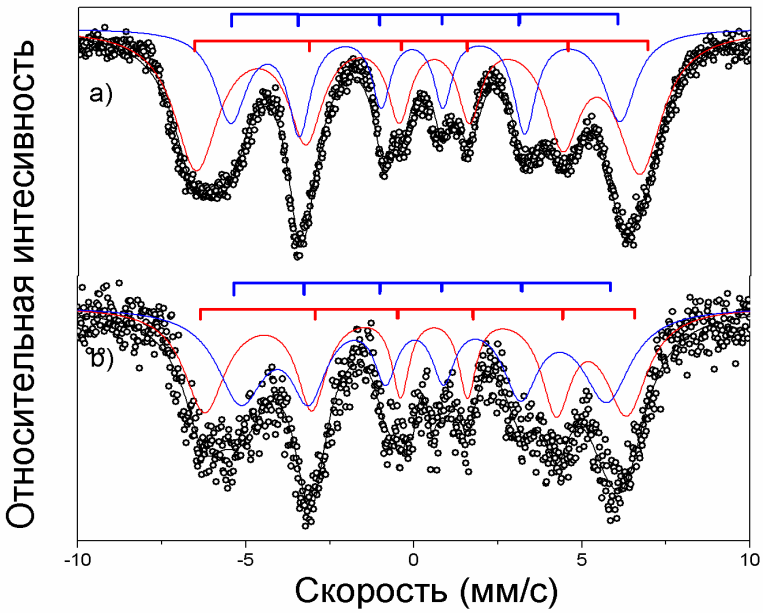

Рис. 72. Мессбауровские спектры соединений $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$ (a) и $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.46}$ (b). Красная линия соответствует Fe^{3+}-компоненте в октаэдрическом окружении, синяя линия соответствует Fe^{3+}-компоненте в тетраэдрическом окружении.

Чтобы проследить влияние кислородной стехиометрии на строение допированных кислород-дефицитных ($3-\delta<2.5+x$) перовскитов, были исследованы $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ с $3-\delta=2.48$, 2.47, 2.46. Для понижения кислородной стехиометрии образец состава $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.54}$ отжигался в проточном реакторе, оснащенным YSZ датчиком кислорода, в потоке He до достижения равновесия с газовой фазой ($pO_2=10^{-5}$ атм) при различных температурах. Рентгенограммы исследуемых соединений представлены на рис. 73a. Понижение кислородной стехиометрии в $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ ($3-\delta<2.55$) сопровождается постепенным сближением групп рефлексов браунмиллерита с образованием широких интенсивных рефлексов кубического перовскита, а также малоинтенсивных диффузных максимумов структуры браунмиллерита, указывающих на формирование нанодоменной текстуры. Зеркальное поведение наблюдалось при введении высокозарядных ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в структуру $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, допирование приводило к снижению ромбических искажений в решетке браунмиллерита (рис. 58). Параметры структуры браунмиллерита монотонно приближаются к параметрам перовскита (рис. 73b), при этом объем ячейки увеличивается, что свидетельствует о дальнейшем уменьшении кислорода. Анализ полуширин одиночных рефлексов

структуры браунмиллерита показывает, что с уменьшением кислородной нестехиометрии размеры доменов со структурой браунмиллерита уменьшаются вплоть до 30 нм (рис. 73b). Существование браунмиллеритных доменов подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии (рис. 72b). При этом формирование нанодоменной структуры на основе браунмиллерита в $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ (3-δ<2.55) происходит при больших значениях кислородной стехиометрии по сравнению с исходным $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (3-δ<2.5).

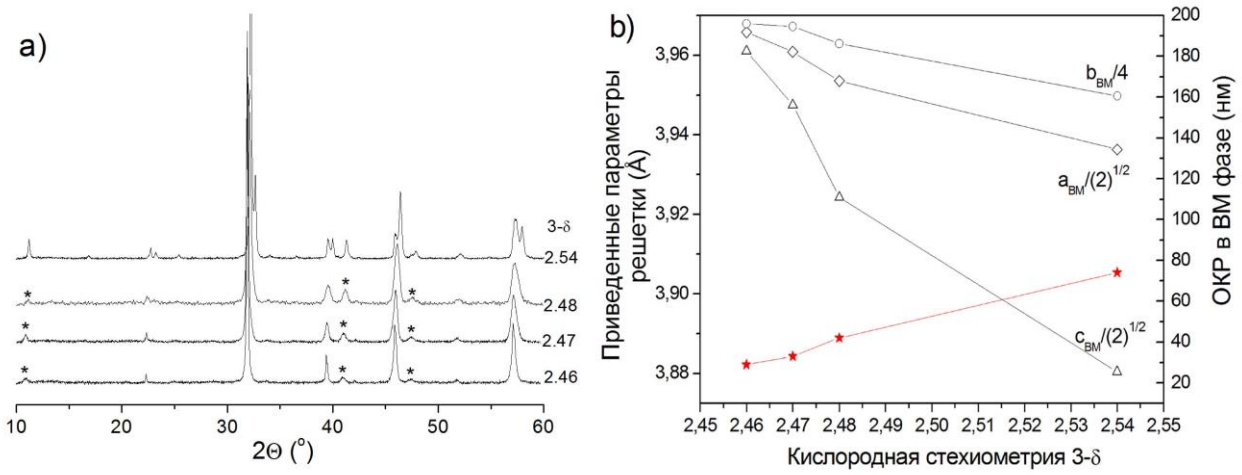

Рис. 73. Рентгенограммы (a), параметры решетки и ОКР фазы ВМ (b) кислород-дефицитных соединений $SrCo_{0.75}Fe_{0.5}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ (3-δ<2.55) с различной кислородной стехиометрией.

Формирование специфичных рентгенограмм с узкими и широкими рефлексами, отражающих формирование нанодоменной текстуры наблюдается в тех случаях, если соединение попадает по содержанию кислорода в двухфазную область. А именно такое поведение наблюдалось при повышении кислородной стехиометрии $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ как с помощью электрохимического окисления, так и при допировании высокозарядными катионами. При понижении кислородной стехиометрии в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ поведение системы должно быть аналогично, поскольку $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$ характеризуется схожей характерной специфичной рентгенограммой. Однако согласно фазовой диаграмме $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис. 39) [72] при понижении кислородной стехиометрии ниже 2.5 происходит переход из фазы ВМ в фазу P_2, характеризующийся достаточно узкой двухфазной областью ~0.02. По-видимому, перовскитоподобный оксид состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$ лежит в области существования фазы P_2. На основании данных о строении $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.36}$ и литературных данных [70,

71], можно предположить, что фаза P_2 представляет собой микрогетерогенный раствор, состоящий из стехиометрических доменов со структурой браунмиллерита с высокой концентрацией доменных границ, на которых локализованы кислородные вакансии.

Таким образом, понижение кислородной стехиометрии в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ ($3-\delta<2.5+x$) сопровождается снижением ромбических искажений и образованием нанодоменной структуры на основе браунмиллерита, в которой избыточные кислородные вакансии (по отношению к структуре браунмиллерита), согласно литературным данным локализованы на доменных границах.

Заключение к Главе 5

Таким образом, отклонение кислородной стехиометрии от значения 2.5 в низкотемпературных фазах нестехиометрических СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$, сопровождающееся образованием композиционного и зарядового беспорядка в структуре за счет разновалентных B-катионов, приводит к формированию нанодоменной структуры на основе браунмиллерита. В двухфазной области ($2.5<3-\delta<2.75$) образуется микрогетерогенная система на основе наноразмерных браунмиллеритных доменов, распределенных в перовскитной матрице. При понижении кислородной стехиометрии $3-\delta$ ниже 2.5 формируются браунмиллеритные нанодомены с избыточными кислородными вакансиями на границах. Наличие в структуре $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ высокозарядных ионов Nb^{5+}, снижающих ромбические искажения решетки браунмиллерита, способствует формированию нанодоменной структуры при меньших отклонениях кислородной стехиометрии от значения 2.5 по сравнению с исходным $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

Как было показано ранее, по аналогии с сегнетоэлектриками перовскитоподобный оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ является классическим сегнетоэластиком. В то время как $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0.5<x\leq0.1$) с композиционным и зарядовым беспорядком, обусловленным наличием в структуре высокозарядных катионов, могут быть классифицированы, с точки зрения их микроструктурных особенностей, как сегнетоэластичные релаксоры. В данной главе нами показано, что увеличение или уменьшение кислородной стехиометрии в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, которое также сопровождается образованием композиционного и зарядового беспорядка в

кристаллической решетке за счет B^{4+} и B^{2+} катионов, приводит к аналогичным микроструктурными последствиям: формированию микрогетерогенной системы, состоящей из нанодоменов на основе браунмиллерита и перовскита. Таким образом, составы $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5\pm x}$ могут также быть классифицированы как сегнетоэластические релаксоры. По аналогии с сегнетоэлектриками можно полагать, что формирование в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5\pm x}$ наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита при закалке высокотемпературного состояния, отражает наличие эргодического состояния в высокотемпературных фазах P_1 и P_2, что может объяснить высокие транспортные свойства $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью теоретико-группового анализа, ПЭМВР и исследования поведения доменной структуры при приложении механической нагрузки показано, что СКЭП оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ является сегнетоэластиком, а именно, испытывает фазовый переход «перовскит-браунмиллерит», сопровождающийся изменением точечной симметрии, в результате которого образуется ламеллярная текстура на основе 90° двойников, которые переориентируются под действием механической нагрузки.

В ходе исследования динамики сегнетоэластичного фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», впервые выполненного в изостехиометрическом режиме, обнаружено существование промежуточной тетрагональной фазы Т, ранее неизвестной в литературе. Структура фазы Т, также как и фазы ВМ, может быть представлена в виде последовательности двух чередующихся слоев октаэдров и тетраэдров, что подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии. Однако в отличие от структуры браунмиллерита, где тетраэдрические цепи строго направлены вдоль направления $[101]_p$, для Т фазы, по-видимому, характерно наличие динамического беспорядка в тетраэдрических слоях. Специфическая динамика сегнетоэластичного фазового перехода в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ вероятно связана с тем, что спонтанная деформация, возникающая в решетке, обусловлена процессами упорядочения и перераспределения кислорода.

Введение зарядового и композиционного беспорядка, путем частичного замещения ионов Co^{3+} высокозарядными ионами Nb/Ta^{5+} в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ сопровождается снижением температуры фазового перехода и уменьшением тетрагональных и ромбических искажений в фазе Т и в браунмиллерите, что приводит к постепенному размытию фазового перехода «перовскит-браунмиллерит». С одной стороны это позволяет исключить попадание фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в рабочую область СКЭП оксидов (T~700-800°C, pO_2~ 10^{-2} – 10^{-3} атм), что способствует сохранению целостности функциональных материалов. С другой стороны позволяет снизить рабочую температуру мембранных и электродных материалов, что также является актуальной задачей.

С помощью *in-situ* высокотемпературной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции изучено строение высокотемпературной кубической фазы на

примере соединения $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm y}$. Согласно дифракционным данным на рентгенограмме наблюдаются узкие интенсивные рефлексы структуры кубического перовскита P_1 без каких-либо расщеплений и дополнительных сверхструктурных рефлексов. При этом данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что в исследуемом образце ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических и тетраэдрических позициях в соотношении 1:1, характерном для браунмиллерита. На основании полученных данных было сделано предположение о том, что высокотемпературная кубическая фаза перовскита состоит из наноразмерных динамических доменов со структурой браунмиллерита.

Строение низкотемпературных фаз $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; $0<x<0.1$) исследовано с помощью рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. При введении высокозарядных ионов Nb/Ta(V) в структуру $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ в исследуемых соединениях сохраняется 90° доменная текстура на основе браунмиллерита. При этом с увеличением концентрации допантов происходит снижение ромбических искажений вплоть до их полного исчезновения и уменьшение размеров браунмиллеритных доменов. Отклонение кислородной стехиометрии от значения 2.5 в низкотемпературной фазе нестехиометрических СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ также приводит к формированию нанодоменной структуры на основе браунмиллерита.

Схожесть явлений, наблюдаемых для сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков, основанная на их единой природе позволяет полагать, что, модели и представления, развитые для практически более важного класса сегнетоэлектриков можно использовать для развития представлений о сегнетоэластиках. Согласно этим представления введение композиционного и зарядового беспорядка в структуру классических сегнетоэлектриков (в которых отсутствует композиционный беспорядок) приводит к образованию сегнетоэлектрических релаксоров, для которых характерно отсутствие фазового перехода в состояние с дальним порядком и наличие эргодического (динамического наноструктурированного) состояния при высоких температурах, которое при охлаждении переходит в статическую нанодоменную текстуру. По аналогии с сегнетоэлектриками, исходное недопированное соединение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ с изовалентными B катионами (B=Co^{3+}, Fe^{3+}), для которого характерно наличие фазового перехода в низкотемпературную фазу браунмиллерита с образованием крупных микродвойников,

может быть классифицировано как “классический сегнетоэластик”. Структурно-фазовое поведения СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) с композиционным и зарядовым беспорядком, обусловленным как значительным отклонением от кислородной стехиометрии (от 3-δ=2.5), так и допированием сегнетоактивными высокозарядными катионами B^{5+} (Nb, Ta), хорошо согласуется с представлениями, описывающими динамику фазовых переходов и микроструктуру сегнетоэлектрических релаксоров, что позволяет классифицировать их как сегнетоэластичные релаксоры.

Представление о СКЭП оксидах как о сегнетоэластичных релаксорах, характеризующихся наличием в структуре зарядового и композиционного беспорядка, открывает новые возможности по регулированию их транспортных и термомеханических свойств. Формирование микрогетерогенных систем с отсутствием дальнего порядка при фазовых переходах в низкосимметричную фазу $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0<x<0.1), что характерно для сегнетоэлектрических /сегнетоэластичных релаксоров, позволяет понизить рабочие температуры функциональных материалов на основе этих соединений, сохранив их целостность и высокие транспортные характеристики.

Специфика решеточной динамики сегнетоэлектрических/сегнетоэластичных релаксоров в эргодическом состоянии с динамическими полярными нанодоменами, связанная с мягкими колебательными модами и нестабильностью кристаллической решетки (иными словами, связанная с динамическим наноструктурированием), позволяет сформировать новый подход для понимания природы необычно высокой кислородной подвижности при высоких температурах в исходном и допированном ионами Nb^{5+} и Ta^{5+} $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовските. Наличие микродоменной текстуры при низких температурах (статическое наноструктурирование) позволяет связать аномально высокую кислородную проводимость $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0<x<0.1) с высокой плотностью доменных стенок, обеспечивающих каналы облегченной диффузии для кислородного транспорта.

Таким образом, представление о СКЭП оксидах $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; 0<x<0.1) как о сегнетоэластиках позволяет создать научное обоснование стратегии допирования СКЭП оксидов высокозарядными сегнетоактивными катионами для целенаправленной модификации их функциональных свойств, открывает новые возможности для более глубокого понимания природы кислородного транспорта в нестехиометрических оксидах.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что перовскитоподобный оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.8}O_{2.5}$ со смешанной кислород электронной проводимостью является сегнетоэластиком: в результате фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», сопровождающегося изменением точечной симметрии, образуется характерная для сегнетоэластиков регулярная ламеллярная текстура на основе 90° двойников, которые переориентируются под действием механической нагрузки.

2. С помощью *in situ* высокотемпературной дифрактометрии впервые в изостехиометрическом режиме изучена динамика сегнетоэластичных фазовых переходов «перовскит-браунмиллерит» для $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{2.5+x}$ ($0<x<0.1$) СКЭП оксидов. Установлено, что в соединениях с $x\leq0.05$ фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» протекает с образованием промежуточной браунмиллерито-подобной фазы T, характеризующейся динамическим беспорядком в расположении тетраэдрических цепей.

3. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода и высокотемпературной дифрактометрии получены детальные фазовые диаграммы для $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0.02 и 0.05) СКЭП оксидов.

4. С помощью *in situ* высокотемпературной Мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции изучено строение высокотемпературной фазы P_1 нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0<x<0.1$). На основании сравнения полученных данных и данных рентгеновской дифракции высказана гипотеза о том, что высокотемпературная фаза P_1 вблизи температуры фазового перехода образована динамическими нанодоменами с упорядочением кислородных вакансий, характерным для структуры браунмиллерита.

5. Показано, что введение зарядового и композиционного беспорядка в структуру сегнетоэластика $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ путем допирования высокозарядными катионами Nb/Ta(V) сопровождается:

- снижением температуры фазового перехода и уменьшением тетрагональных и ромбических искажений в тетрагональной фазе T и в браунмиллерите, что приводит к постепенному размытию фазового перехода «перовскит-браунмиллерит»;

- постепенным уменьшением размеров доменов, характерных для сегнетоэластичной фазы браунмиллерита, до 3-5 нм.

6. Отклонение кислородной стехиометрии от значения 3-δ=2.5, сопровождающееся образованием разновалентных B-катионов (B=Co/$Fe^{4+/3+}$ и Co^{2+}), приводит к образованию в низкотемпературной фазе нестехиометрических СКЭП оксидов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$ наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита.

7. На основании сравнения структурно-фазового поведения сегнетоэлектрических релаксоров и нестехиометрических перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{2.5\pm y}$ (M=Ta, Nb; $0<x<0.1$) с композиционным беспорядком предложена классификация сегнетоэластичных СКЭП оксидов; стехиометричный оксид $SrCo_{0.8}Fe_{0.8}O_{2.5}$ может быть отнесен к классическим сегнетоэластикам, в то время как оксиды $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta) с высокой концентрацией допантов ($0.05<x\leq0.1$) и при значительном отклонении содержания кислорода от стехиометрического состава 3-δ= 2.5 могут быть отнесены к сегнетоэластичным релаксорам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pena, M.A. Chemical structure and performance of perovskite oxides / M.A. Pena, J.L.G Fierro // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 1981-2017.
2. Sunarso, J. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu; Y.S. Lin // J. Membr. Sci. – 2008. – V. 320. – P. 13-41.
3. Marques, F.M.B. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments / F.M.B. Marques, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.L. Shaula, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1697-1703.
4. Pei, S. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas / S. Pei, M. Kleefisch, T.P. Kobylinski, J. Faber, C.A. Udovich, V. Zhang-McCoy, B. Dabrowski, U. Balachandran, R.L. Mieville, R.B. Poeppel // Catal. Lett. – 1994. – V. 30. – P. 201-212.
5. Elshof, J.E. ten. Activation of methane using solid oxide membranes / J.E. ten Elshof, B.A. van Hassel, H.J.M. Bouwmeester // Catal. Today. – 1995. – V. 25. – P. 397-402.
6. Leo, A. Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery / A. Leo, Sh. Liu, J.C. Diniz da Costa // Int. J. Greenh. Gas Con. – 2009. – V. 3. – P. 357-367.
7. Gellings, P.J. CRC Handbook of Solid State Electrochemistry / Edited by P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester. - Boca Raton: CRS Press, 1997. – 656 p. – ISBN 9780849389566.
8. Teraoka, Y. Oxygen-sorptive properties of defect perovskite-type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ / Y. Teraoka, H.-M. Zhang, N. Yamazoe // Chem. Lett. – 1985. – V. 14. – P. 1367-1370.
9. Teraoka, Y. Oxygen permeation through perovskite-type oxides / Y. Teraoka, H. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazo // Chem. Lett. – 1985. – V. 14. – P. 1743-1746.
10. Nemudry, A. Topotactic electrochemical redox reactions of the defect perovskite $SrCoO_{2.5+x}$ / A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöllhorn // Chem. Mater. – 1996. – V. 8. – P. 2232-2238.

11. Nemudry, A. Room Temperature electrochemical redox reactions of the defect perovskite $SrFeO_{2.5+x}$ / A. Nemudry, M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev, R. Schöllhorn // Chem. Mater. – 1998. – V. 10. – P. 2403-2411.
12. Burggraaf, A.J. Fundametals of Inorganic Membrane Science and Technology / Edited by A.J. Burggraaf and L. Cot. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 689 p. – ISBN 978-0-444-81877-5.
13. Chen, W. Effect of Zr^{4+} doping on the oxygen stoichiometry and phase stability of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen separation membrane / W. Chen, Y.B. Zuo, C.S. Chen, A.J.A. Winnubst // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 971–975.
14. Li, S. Comparison of Oxygen Permeability and Stability of Perovskite Type $La_{0.2}A_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (A = Sr, Ba, Ca) Membranes / S. Li, W. Jin, P. Huang, N. Xu, J. Shi // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – V. 38. – P. 2963-2972.
15. Kharton, V.V. Ionic conductivity of $La(Sr)Ga(Mg,M)O_{3-\delta}$ (M=Ti, Cr, Fe, Co, Ni): effects of transition metal dopants / V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.A. Yaremchenko, R.T. Baker, B. Gharbage, G.C. Mather, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques // Solid State Ionics. – 2000. – V. 132. – P. 119-130.
16. Dong, X. $SrAl_2O_4$-improved $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ mixed-conducting membrane for effective production of hydrogen from methane / X. Dong, Z. Liu, Y. He, W. Jin, N. Xu // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 331. – P. 109–116.
17. Savinskaya, O.A. Synthesis and Properties of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$ (M=Mo, W) Perovskites / O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, N.Z. Lyakhov // Inorg. Mater. – 2007. – V. 43. – P. 1350-1360.
18. Kriventsov, V.V. EXAFS Study of Nb Doped $Sr(Co/Fe)O_{3-x}$ Perovskites / V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, A.P. Nemudry // Phys. Scr. – 2005. – V. 115. – P. 740-743.
19. Zhogin, I.L. Oxygen diffusion in nanostructured perovskites / I.L. Zhogin, P.V. A.P. Nemudry, P.V. Glyanenko, Yu.M. Kamenetsky, H.J.M. Bouwmeester, Z.R. Ismagilov // Catal. Today. – 2006. – V. 118. – P. 151-157.
20. Markov, A.A. Structural stability and electrical transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, O.A. Savinskaya, U.V. Ancharova, A.P. Nemudry // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1050-1053.

21. Chen, W. Ta-doped $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes: Phase stability and oxygen permeation in CO_2 atmosphere / W. Chen, C. Chen, L. Winnbust // Solid State Ionics. – 2011. – V. 196. – P. 30-33.
22. Zhang, G. A novel Nb_2O_5-doped $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxide with high permeability and stability for oxygen separation / G. Zhang, Z. Liu, N. Zhu, W. Jiang, X. Dong, W. Jin // J. Membr. Sci. – 2012. – V. 405-406. – P. 300–309.
23. Zhang, J. Structure, nonstoichiometry, sintering and oxygen permeability of perovskite $SrCo_{1-2x}(Fe,Nb)_xO_{3-\delta}$ (x=0.05, 0.1) oxides / J. Zhang, H. Lu, J. Giu, J. Kim, S. Son, J. Park // Mater. Sci. Eng. B. – 2013. – V. 178. – P. 443–448.
24. Nan, C.-W. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status and future directions / C.-W. Nan, M.I. Bichurin, Sh. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – 031101.
25. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. – 1994. – V. 162. – P. 317-338.
26. 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.
27. Смоликов, Ю.И. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводников / Ю.И. Смоликов, Ю.Ф. Шепелев, А.А. Левин // Журн. неорг. химии. – 1989. – Т. 34. – С. 2451-2468.
28. Kharton, V.V. Methane oxidation over perovskite-related ferrites: Effects of oxygen nonstoichiometry / V.V. Kharton, M.V. Patrakeev, J.C. Waerenborgh, V.A. Sobyanin, S.A. Veniaminov, A.A. Yaremchenko, P. Gaczynski, V.D. Belyaev, G.L. Semin, J.R. Frade // Solid State Sci. – 2005. – V.7. – P. 1344-1352.
29. Goldschmidt, V.M. Geochemical distribution law of the elements. VII Summary of the chemistry of crystals / V.M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, W.H. Zachariasen // Skr. Norske Vidensk. Akad. – 1926. – V. 1. – P. 1-117.
30. Александров, К.С. Перовскитоподобные кристаллы / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. - Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997. – 216 с. – ISBN 5-02-031320.
31. Боков, А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы / А.А. Боков // ЖЭТФ. – 1997. – Т. 111. – P. 1817-1832.

32. Anderson, M.T. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites / M.T. Anderson, J.T. Vaughey, K.R. Poeppelmeier // Chem. Mater. – 1993. – V. 5. – P. 151-165.
33. Mitchel, R.H. Perovskites. Modern and ancient. – Ontario, Canada: Almaz Press, 2002. - 318 p. - ISBN 978-0968941102.
34. Александров, К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов / К.С. Александров, Б.В. Безносиков // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 5. – С. 785-808.
35. Toquin, R. Time-resolved in situ studies of oxygen intercalation into $SrCoO_{2.5}$, performed by neutron diffraction and X-ray absorption spectroscopy / R. Toquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino, C. Lamberti // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 13161-13174.
36. Lindberg, F. Synthesis and structural studies of $Sr_2Co_{2-x}Ga_xO_5$, $0.3 \leq x \leq 0.8$ / F. Lindberg, S.Ya. Istomin, P. Berastegui, G. Svensson, S.M. Kazakov, E.V. Antipov // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 173. – P. 395-406.
37. D'Hondt, H. Tetrahedral chain order in the $Sr_2Fe_2O_5$ brownmillerite / H. D'Hondt, A.M. Abakumov, J. Hadermann, A.S. Kalyuzhnaya, M.G. Rozova, E.V. Antipov, G. Van Tendeloo // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 7188-7194.
38. Lambert, S. Modulated distribution of differently ordered tetrahedral chains in the brownmillerite structure / S. Lambert, H. Leligny, D. Grebille, D. Pelloquin, B. Raveau // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – P. 1818-1826.
39. Ruiz-Gonzalez, M. L. Stabilization of Cu III under high pressure in Sr_2CuGaO_5 / M. L. Ruiz-Gonzalez, C. Prieto, J. Alonso, J. Ramirez-Castellanos, J. M. Gonzalez-Calbet // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – P. 2055-2062.
40. Krekels, T. Order and disorder in $(Nd,Ce)_nO_{2n}Sr_2GaCu_2O_5$ and $YSr_2CoCu_2O_7$ / T. Krekels, O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx // J. Solid State Chem. – 1993. – V. 5. – P. 313-335.
41. Watanabe, H. Magnetic properties of perovskites containing Strontium I. Strontium-rich ferrites and cobaltites / H. Watanabe // J. Phys. Soc. Japan. – 1957. – V. 12. – P. 515-522.
42. Takeda, Y. Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of perovskite-like compound $SrCoO_x$ ($2.29<x<2.80$) / Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V. 540-541. – P. 259-270.

43. Mizusaki, J. Nonstoichiometryof perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ / J. Mizusaki, Y. Mima, Sh. Yamaguchi, K. Fueki, H. Tagawa // J. Solid State Chem. – 1989. – V. 80. – P. 102-111.
44. Hodges, J.P. Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ (n=2, 4, 8, and ∞), and the relationship to electronic and magnetic properties / J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 151. – P.190-209.
45. Tofield, B.C. The $SrFeO_{2.5}$ – $SrFeO_3$ system. Evidence of a new phase $Sr_4Fe_4O_{11}$ ($SrFeO_{2.5}$) / B.C. Tofield, C. Greaves, B.E.F. Fender // Mater. Res. Bull. – 1975. – V. 10. – P. 737-746.
46. Karvonen, L. Homologous Series of $SrCoO_{(3n-1)/n}$ Perovskites Obtained Through Br_2 Oxygenation of $SrCoO_{2.5}$ / L. Karvonen, H. Yamauchi, M. Karppinen // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 7143-7147.
47. Karvonen, L. The n=3 member of the $SrCoO_{(3n-1)/n}$ series of layered oxygen-defect perovskites / L. Karvonen, S. Yoon, P. Hug, H. Yamauchi, A. Weidenkaff, M. Karppinen // Matter. Res. Bull. – 2011. – V. 46. – P. 1340-1345.
48. Takeda, Y. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system $SrFeO_x$ ($2.5 \leq x \leq 3.0$) / Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takana, N. Nakayama, Y. Bando // J. Solid State Chem. – 1986. – V. 63. – P. 237-249.
49. Anderson, J.S. Problems of Nonstoichiometry / Edited by J.S. Anderson and A. Rabenau. – Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1970. – 292 p. – ISBN 978-0444100474.
50. Greaves, C. A powder neutron diffraction investigation of the nuclear and magnetic structure of $Sr_2Fe_2O_5$ / C. Greaves, A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E.F. Fender // Acta Crystallogr. B. – 1975. –V. 31. – P. 641–646.
51. Berastegui, P. A neutron diffraction study of the temperature dependence of $Ca_2Fe_2O_5$ / P. Berastegui, S.-G. Eriksson, S. Hull // Mater. Res. Bull. – 1999. – V. 34. – P. 303–314.
52. Schmidt, M. Crystal and magnetic structure of Sr2Fe2O5 at elevated temperature / M. Schmidt, S.J. Campbell // J. Solid State Chem. – 2001. – V. 156. – P. 292-304.

53. Harder, M. Darstellung und Untersuchung von $Sr_2Fe_2O_5$-Einkristallen Ein Beitrag zur Kristallchemie von $M_2Fe_2O_5$-Verbindungen / M. Harder, H.Z. Muller-Buschbaum // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1980. – V. 464. – P. 169–175.
54. Paulus, W. Lattice dynamics to trigger low temperature oxygen mobility in solid oxide ion conductors / W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, C. Lamberti // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130 (47). – P. 16080-16085.
55. Bezdicka, M.P. Oxydation de $Sr_2Co_2O_5$ par voie electrochimique. / Ph. D. thesis. – 1993. – 203 p.
56. Rodriguez, J. Phase transitions in $Sr_2Co_2O_5$. A neutron thermodiffractometry study / J. Rodriguez, J.M. Gonzalez-Calbet, J.C. Grenier, J. Pannetier, M. Anne // Solid State Commun. – 1987. – V. 62(4). – P. 231-234.
57. Grenier, J.C. Structural transitions at high temperature in $Sr_2Fe_2O_5$ / J.C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, P. Hagenmuller // J. Solid State Chem. – 1985. – V. 58. – P. 243-252.
58. Vashook, V.V. Phase relations in oxygen-deficient $SrCoO_{2.5-\delta}$ / V.V. Vashook, M.V. Zinkevich, Yu.G. Zonov // Solid State Ionics. – 1999. – V. 116. – P. 129–138.
59. Liu, L.M. A thermogravimetric study of the phase diagram of strontium cobalt iron oxide $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / L.M. Liu, T.H. Lee, L. Qiu, Y.L. Yang, A.J. Jacobson // Mater. Res. Bull. – 1996. – V. 31(1). – P. 29-35.
60. McIntosh, S. Phase stability and oxygen non-stoichiometry of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction / S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank H.J.M. Bouwmeester // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 833–842.
61. McIntosh, S. Structure and oxygen stoichiometry of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ and $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1737–1742.
62. Harrison, W.T.A. A neutron diffraction study of two strontium cobalt iron oxide / W.T.A. Harrison, T.H. Lee, Y.L. Yang, D.P. Scarfe, L.M. Liu, A.J. Jacobson // Mat. Res. Bull. – 1995. – V. 30. – P. 621-630.
63. Zobel, C. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in $LaCoO_3$ / C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns, J. Baier, M. Gruninger, T. Lorenz, P. Reutler, A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – 020402.

64. Swierczek, K. Structural Properties of $SrCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ Oxide: Oxygen nonstoichiometry, Vacacy Ordering and Broken Local Symmetry / K. Swierczek, J. Marzec // Polish J. Chem. – 2009. – V. 83. – P. 1489-1496.
65. Battle, P.D. The formation of nonequilibrium microdomains during the oxidation of Sr_2CoFeO_5 / P.D. Battle, T.G. Gibb, S. Nixon // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 73. – P. 330-337.
66. Shin, S. Order-disorder transition of $Sr_2Fe_2O_5$ from brownmillerite to perovskite structure at an elevated temperature / S. Shin, M. Yonemura, H. Ikawa // Mat. Res. Bull. – 1978. – V. 13. – P. 1017-1021.
67. Schmidt, M. Crystal and magnetic structure of $Sr_2Fe_2O_5$ at elevated temperature / M. Schmidt, S. J. Campbell // J. Solid State Chem. – 2001. – V. 156. – P. 292-304.
68. Takano, M. Dependence of the structure and electronic state of $SrFeO_x$ ($2.5 \leq x \leq 3$) on composition and temperature / M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J.B. Goodenough // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 73. – P. 140-150.
69. Mack, D.E. High-temperature Mössbauer spectroscopy of electronic disorder in complex oxides / D.E. Mack, S. Wissmann, K.D. Becker // Solid State Ionics. – 2000. – V. 135. – P. 625-630.
70. Stemmer, S. Characterization of oxygen-deficient $SrCoO_{3-\delta}$ by electron energy-loss spectroscopy and Z-contrast imaging / S. Stemmer, A. Sane, N.D. Browning, T.J. Mazanec // Solid State Ionics. – 2000. – V. 130. – P. 71-80.
71. Ito, Y. Atomic Resolution analysis of the defect chemistry and microdomain structure of brownmillerite-type strontium cobaltite / Y. Ito, R. Klie, N.D. Browning // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85 (4). – P. 969-976.
72. Starkov, I.A. Oxygen release technique as a method for the determination of "δ – pO_2 – T" diagrams for MIEC oxides / I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.A. Matvienko, A.P. Nemudry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.
73. Popov, M.P. Improvement of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten / M.P. Popov, I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry // J. Membr. Sci. – 2014. – V. 469. – P. 88–94.

74. Zeng, Q. CO_2-tolerant oxygen separation membranes targeting CO_2 capture application / Q. Zeng, Y. Zuo, C. Fan, C. Chen // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 335. – P. 140–144.
75. Кожемяченко, А.С. Исследование функциональных свойств перовскитов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-z}$ / А.С. Кожемяченко, А.П. Немудрый // ХИУР. – 2010. – Т.18. – С. 741-747.
76. Strakov, I.A. Study og high-temperature oxygen permeability in $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-z}$ perovskites / I.A. Starkov, A.S. Kozhemyachenko, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry, N.Z. Lyahov // Bull. Rus. Acad. Sci. – 2010. – V.74. – P. 1059-1061.
77. Markov, A.A. Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ /A.A. Markov, O.A. Savinskaya, M.V. Patrakeev, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, Yu. T. Pavlyukhin, A.V. Ishchenko, V.L. Kozhevnokov // Solid State Chem. – 2009. –V. 182. – P. 799-806.
78. Artimonova, E. Crystal structure and oxygen permeability of $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-z}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ceramic membrane / E. Artimonova, O. Savinskaya, A. Nemudry // Proccedings of 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. – 2014. – P. 188.
79. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 1: Пер. с анг. - Москва: Мир, 1988. - 558 с. – ISBN 5-03-000056-9.
80. Wadhawan, V. K. Ferroelasticity / V. K. Wadhawan // Bull. Mater. Sci. – 1984. – V. 6(4). – P. 733-753.
81. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. - Москва: МИСИС, 2003. - 480 с. – ISBN 5-87623-018-7.
82. Hill, N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? / N.A. Hill // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104(29). – P. 6694-6709.
83. Seshadri, R. Visualizing the role of Bi 6s «lone pair» in the off-center distortion in ferromagnetic $BiMnO_3$ / R. Seshadri, N.A. Hill // Chem. Mater. – 2001. – V. 13(9). – P. 2892-2899.
84. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – Москва: Мир, 1981. – 736 с.

85. Bokov, A.A. Recent progress in relaxor reffolectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. – P. 31-52.
86. Гладкий, В.В. Аномалии поляризации сегнетоэлектрического релаксора / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева // Письма ЖЭФТ. – 2000. – Т. 71. - № 1. – С. 38-41.
87. Kojima, S. Dynamic polar nanoregions and broken local symmetry in relaxor ferroelectrics probed by inelastic light scattering / S. Kojima, R. Ohta, T. Ariizumi, J. Zushi // J. Phys.: Conf. Series. – 2013. – V. 428. – 012027.
88. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов // ФТТ. – 1960. – Т. 2. – № 10. – С. 2906-2911.
89. Bonneau, P. Structural study of PMN ceramics by X-ray diffraction between 297 and 1023 K / P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell // Mater. Res. Bull. –1989. – V. 24. – P. 201-206.
90. Bonneau, P. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramics / P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Gavarri, A. Morell // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 91. – P. 350-361.
91. Vakhrushev, S. The high temperature structure of lead magnoniobate / S. Vakhrushev, S. Zhukov, G. Fetisov, V. Chernyshov // J. Phys.: Condens. Matter. –1994. – V. 6. – P. 4021-4027.
92. Burns, G. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / G. Burns, F. Dacol // Solid State Commun. – 1983. – V. 48. – P. 853-856.
93. Vakhrushev, S.B. Glassy phenomena in disordered perovskite-like crystals / S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatkovsky, A.A. Nabereznov, N.M. Okuneva, B.P. Toperverg // Ferroelectrics. – 1989. – V. 90. – P. 173-176.
94. Nabereznov, A. Inelastic neutron scattering study of the relaxor ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ at high temperatures / A. Nabereznov, S. Vakhrushev, B. Dorner, D. Strauch, H. Moudden // Eur. Phys. J. B. – 1999. – V. 11. – P. 13-20.
95. Hirota, K. Neutron diffuse scattering from polar nanoregions in the relaxor $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / K. Hirota, Z.-G. Ye, S. Wakimoto, P. M. Gehring, G. Shirane // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – 104105.

96. Vakhrushev, S. Synchrotron X-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals / S. Vakhrushev, A. Nabereznov, S. K. Sinha, Y. P. Feng, T. Egami // J. Phys. Chem. Solids. – 1996. – V. 57. – P. 1517-1523.
97. Xu, G. Neutron elastic diffuse scattering study of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / G. Xu, G. Shirane, J.R.D. Copley, P.M. Gehring // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – 064112.
98. Boulesteix, C. Numerical Determination of the local ordering of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) from high resolution electron microscopy images / C. Boulesteix, F. Varnier, A. Llebaria, E. Husson // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 108. – P. 141-147.
99. Tkachuk, A. Anomalous X-ray Scattering Study of Chemical & Polar Nanodomains in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Single Crystal / A. Tkachuk, H. Chen // Ferroelectrics. – 2001. – V. 253. – P. 1-9.
100. Davies, P. K. Chemical order in PMN-related relaxors: structure, stability, modification, and impact on properties / P.K. Davies, M.A. Akbas // J. Phys. Chem. Solids. – 2001. – V. 61. – P. 159-166.
101. Jin, H.Z. Ordered Domains and Polar Clusters in Lead Magnesium Niobate $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ / H.Z. Jin, J. Zhu, S. Miao, X.W. Zhang, Z.Y. Cheng // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 5048-5052.
102. Раевский, И.П. Выращивание и исследование монокристаллов $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$. Динамика решетки и фазовые переходы / И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, М.А. Малицкая, С.А. Богатина, Л.А. Шилкина // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. – № 6. – С. 1076-1080.
103. Nomura, S. Dielectric and Magnetic Properties of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ / S. Nomura, H. Takabayashi, T. Nakagawa // Jap. J. Appl. Phys. – 1968. – V. 7(6). – P. 600-604.
104. Cross, E.L. Relaxorferroelectrics: An overview / E.L. Cross // Ferroelectrics. – 1994. – V. 151. – P. 305- 320.
105. Stenger, C.G. Order–disorder reactions in the ferroelectric perovskites $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. I. Kinetics of the ordering process / C.G. Stenger, A.J. Burgraaf // Phys. Status Solidi A. – 1980. – V. 61. – P. 275-285.
106. Леманов, В.В. Релаксоры со сложными замещениями в октаэдрических позициях в структуре перовскита / В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Н.В. Зайцева // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 8. – С. 1590-1595.

107. Bidault, O. Chemical order influence on the phase transition in the relaxor $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ / O. Bidault, C. Perrin, C. Caranoni, N. Menguy // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – P. 4115-4121.
108. Залесский, В.Г. Фазовые переходы в твердых растворах $(1\text{-}x)BaTiO_3$ – $(x)BaMg_{1/3}B_{2/3}O_3$ (B=Nb, Ta) / В.Г. Залесский, В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – № 1. – С. 108-112.
109. Shvartsman, V.V. Diffuse phase transition in $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ Ceramics: An intermediate state between ferroelectrics and relaxor behavior / V.V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z.K. Xu, S.G. Lu // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99. – 124111.
110. Pugachev, A.M. Broken Local Symmetry in Paraelectric $BaTiO_3$ Proved by Second Harmonic Generation / A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, N.V. Surovtsev, S. Kojima, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 108. – 247601.
111. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната-титаната бария / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов // ЖТФ. – 1954. – Т. 24. – № 8. – С. 1375-1386.
112. Bokov, A.A. Ferroelectric domains and polar clusters in disordered structures / A.A. Bokov // Ferroelectrics. – 1997. – V. 190. – P. 197-202.
113. Simon, A. The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions / A. Simon, J. Ravez, M. Maglione // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – V. 16. – P. 963-970.
114. Westphal, V. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the ‘‘relaxor’’ ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ / V. Westphal, W. Kleeman, M.D. Glinchuk // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – 847-850.
115. Гриднев, С.А. Сегнетоэластики – новый класс кристаллических твердых тел / С.А. Гриднев // СОЖ. – 2006. – Т. 6. – № 8. – С. 100-107.
116. Janovec, J. Group analysis of domains and domain pairs / J. Janovec // Czech J. Phys. B. – 1972. – V. 22(10). – P. 974-994.
117. Jun, C. Transmission electron microscope studies of para-ferroelectric phase transitions in $BaTiO_3$ and $KnbO_3$ / C. Jun, F. Chan-gao, L. Qi, F. Duan // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – V. 21. – P. 2255-2266.

118. Orlovskaya, N. Ferroelasticity in mixed conducting $LaCoO_3$ based perovskites: a ferroelastic phase transition / N. Orlovskaya, N. Browning, A. Nicholls. // Acta Mater. – 2003. – V. 51. – P. 5063-5071.
119. Orlovskaya, N. Ferroelasticity and hysteresis in LaCoO3 based perovskites / N. Orlovskaya, Y. Gogotsi, M. Reece, B. Cheng, I. Gibson // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – P. 715-723.
120. Lein, H.L. Mechanical properties of mixed conducting $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) materials / H.L. Lein, O.S. Andersen, P.E. Vullum, E. Lara-Curzio, R. Holmestad, M.-A. Einarsrud, T. Grande // J. Solid State Electrochem. – 2006. – V. 10. – P. 635-642.
121. Lee, W.T. Domain wall diffusion and domain wall softening / W.T. Lee, E.K.H. Salje, U. Bismayer // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 1353-1366.
122. Park, S.-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behaviour inrelaxor based ferroelectric single crystals / S.-E. Park, T.R. Shrout // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 82. – P. 1804-1811 .
123. Jung, G. Ferromadnetic domain structure of $La_{0.78}Ca_{0.22}MnO_3$ single crystals / G. Jung, V. Markovich, C.J. van der Beek, D. Mogilyansky, Ya.M. Mukovskii // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – 134412.
124. Lagraff, J.R. Oxygen stoichiometry and mobility effects on domain wall motion in ferroelastic $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / J.R. Lagraff, D.A. Payne // Ferroelectrics. – 1992. – V. 130. – P. 87-105.
125. Kirpichnikova, L. Ferroelastic domain structure and thermal behavior of some $Me_3H(XO_4)_2$ crystals in the vicinity of superprotonic phase transitions / L. Kirpichnikova, B. Hilczer, M. Polomska, L. Szczesniak, A. Pawlowski // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 191-196.
126. Kirpichnikova, L. Domain structure and conductivity in pure and PO_4-doped $CsDSO_4$ crystals / L. Kirpichnikova, A. Pawlowski, M. Polomska, B. Hilczer // Solid State Ionics. – 1999. – V. 125. – P. 171-175.
127. Aird, A. Enhanced reactivity of domain walls in WO_3 with sodium / A. Aird, E.K.H. Salje // Eur. Phys. J. B. – 2000. – V. 15. – P. 205-210.
128. Kurumada, M. Correlation between high ionic conductivity and twin structure of $La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ / M. Kurumada, E. Iguchi, D.I. Savytskii // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – 014107.

129. Calleja, M. Trapping of oxygen vacancies on twin walls of $CaTiO_3$: a computer simulation study / M. Calleja, M. Dove, E.K.H. Salje // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – V. 15. – P. 2301-2307.
130. Harrison, R.J. Application of real-time, stroboscopic x-ray diffraction with dynamical mechanical analysis to characterize the motion of ferroelastic domain walls / R.J. Harrison, S.A.T. Redfern, A. Buckley // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95(4). – P. 1706-1717.
131. Harrison, R.J. The influence of transformation twins on the seismic-frequency elastic and anelastic properties of perovskite: dynamical mechanical analysis of single crystal $LaAlO_3$ / R.J. Harrison, S.A.T. Redfern // Phys. Earth Planet. Inter. – 2002. – V. 134. – P. 253-272.
132. Harrison, R.J. The effect of transformation twins on the seismic-frequency mechanical properties of polycrystalline $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskite / R.J. Harrison, S.A.T. Redfern, J. Street // Am. Mineral. – 2003. – V. 88. – P. 574-582.
133. Lagraff, J.R. Oxygen stoichiometry and mobility effects on domain wall motion in ferroelastic $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / J.R. Lagraff, D.A. Payne // Ferroelectrics. – 1992. – V. 130. – P. 87-105.
134. Condera, K. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates / K. Condera, E. Pomjakushina, A. Soldatov, E. Mitberg // Mater. Res. Bull. – 2005. – V. 40. – P. 257-263.
135. Nemudry, A. Electrochemical topotactic oxidation of nonstoichiometric perovskites at ambient temperature / A. Nemudry, E.L. Goldberg, M. Aguirre, M.A. Alario-Franco // Solid State Sci. – 2002. – V. 4. – P. 677-690.
136. Цыбуля, С.В. Система программ поликристалл для IBM/PC / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова // Журн. струк. хим. – 1996. – Т. 37. – № 2 – С. 379-382.
137. Diffrac Plus Topas V4.2: General profile and structure analysis for powder diffraction data. User’s manual. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. - 2009.
138. Хейкер, Д.М. Рентгеновская дифрактометрия / Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин. – Москва: Физматгиз, 1963. – 380 с.
139. Цыбуля, С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: Учебн. Пособие / Цыбуля, С.В., С.В. Черепанова. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2008. – 88с.

140. Cherepanova, S.V. Simulation of X-ray powder diffraction patterns for low-ordered materials / S.V. Cherepanova, S.V. Tsybulya // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2000. – V. 158. – P. 263-266.
141. Savytskii, D. Strain at junctions in multidomain configurations / D. Savytskii, U. Bismayer // Phase Transit. – 2008. – V. 81(5). – P. 431-447.
142. Беленькая, И.В. Доменная структура сегнетоэластика $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ со смешанной кислород электронной проводимостью / И.В. Беленькая, А.А. Матвиенко, А.П. Немудрый. // ДАН. – 2014. – Т. 458(3). – С. 291-294.
143. Nemudry, A.P. Synthesis and Studying of Physico-Chemical Properties of Perovskites Based on Strontium Cobaltite / A.P. Nemudry, A.N. Koroleva, Yu.T. Pavlyukhin, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov // Proceed. Academy Sci.: Phys. – 2003. – V. 67 (7). – P. 951-953.
144. Nakayama, N. Electron microscopy study of the “Cubic” perovskite phase $SrFe_{1-x}V_xO_{2.5+x}$ ($0.05<x<0.1$) / N. Nakayama, M. Takano, S. Inamura, N. Nakanishi, K. Kosuge // J. Solid State Chem. – 1987. – V. 71. – P. 403-417.
145. Беленькая, И.В. Модификация функциональных свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью, новые подходы и методы их исследования / И.В. Беленькая, М.П. Попов, И.А. Старков, О.А. Савинская, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22(4). – С. 371-381.
146. Belenkaya, I.V. Investigation of microstructural features of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite / I.V. Belenkaya, S.V. Cherepanova, A.P. Nemudry. // J. Solid State Electrochem. – 2012. – V. 16 – P. 2411-2418.
147. Ancharova, U.V. Domain structure investigation of non-stoichiometric strontium ferrites and cobaltites / U.V. Ancharova, S.V. Cherepanova. // Powder Diffr. – 2013. – V. 28. – P. 51- 64.