

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ
РЗЭ, ЩЗМ И 3d-МЕТАЛЛОВ***

В лекции будет проведен обзор фазовых диаграмм состояния оксидных систем $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO} - \text{TO}_x$ (Ln = редкоземельные элементы, M = щелочноземельные металлы, T = 3d-переходные металлы) и проиллюстрированы различные структурные особенности образующихся в них оксидных фаз.

Помимо возможных упорядочений вакансий в анионной (кислородной) подрешетке, выявлено формирование фаз с упорядочением катионов в А-подрешетке структуры перовскита и, соответственно, образование так называемых двухслойных «112 фаз» и трехслойных «123 фаз». Формирование таких фаз в описываемых системах зависит от относительных размеров катионов (Ln/M) в А-подрешетке, а также содержания кислорода. Катионы с заметно различающимися радиусами располагаются в чередующихся вдоль оси c плоскостях. При этом вакансии кислорода также преимущественно располагаются в плоскостях, содержащих РЗЭ.

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) формируются слоистые упорядоченные 5-слойные перовскиты $\text{Ln}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ ($a_p \times a_p \times 5a_p$), в которых несмешанные слои РЗЭ и бария особым образом чередуются со смешанными слоями: $(\text{LnO}) - (\text{BaO}) - (\text{Ln}/\text{BaO}) - (\text{Ln}/\text{BaO}) - (\text{BaO}) - (\text{LnO})$. Также установлено, что вакансии кислорода преимущественно локализируются в слоях, расположенных между смешанными (Ln/BaO) слоями.

Формирование пятислойной структуры существенным образом зависит от соотношения размеров катионов (Ln/Ba) А-позиции, а также содержания кислорода в решетке. Это приводит к тому, что образование пятислойного упорядочения в системе с $\text{Ln} = \text{Sm}$ возможно лишь при $\varepsilon = 0,125$. Частичное замещение железа на кобальт $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($x = 1$) стабилизирует формирование пятислойной структуры для идеального соотношения $\text{Sm}/\text{Ba} = 2/3$.

Влияние варьирования катионного состава на формирование слоистых структур весьма существенно. Например, в системе $\text{Ln} = \text{Gd}$ в зависимости от соотношения Ln/Ba и Fe/Co получены пятислойная или трехслойная ($\text{LnBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$) структуры.

Особый случай формирования пятислойной структуры наблюдается в системе с $\text{Ln} = \text{Y}$. Вследствие большой разницы в радиусах иттрия и бария смешанные слои не образуются, а происходит когерентное срастание двухслойного кобальтита и трехслойного феррита $[\text{YBaCo}_2\text{O}_5]/[\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8]$. Показано, что формирование пятислойной структуры чувствительно к нарушению соотношения кобальта и железа.

Работа частично выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ на государственную поддержку научного исследования, проводимого под руководством ведущего ученого (Соглашение № 075-15-2019-1924).