

УДК 548.736.442

СПОСОБЫ АДАПТАЦИИ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФЕРРИТАХ СТРОНЦИЯ**У.В. Анчарова^{1,3}, С.В. Черепанова^{2,3}, С.А. Петров¹**¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: ancharova@gmail.com

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*³*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 8 июня 2016 г.*

При помощи методов структурного анализа изучены особенности локальной структуры нестехиометрических ферритов стронция с высокой концентрацией кислородных вакансий в зависимости от степени замещения высокозарядными катионами и внешних условий. Предложены способы их адаптации структурой для составов с кислородной стехиометрией, лежащей за пределами областей гомогенности вакансионно-упорядоченных фаз: формированием модулированных одномерно и трехмерно разупорядоченных наноструктур.

DOI: 10.15372/JSC20170108

Ключевые слова: гетерогенные твердые растворы на основе ферритов стронция, локальная структура, упорядочение вакансий, синхротронное излучение, рентгеновская дифракция.

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические оксиды, имеющие элементный состав за пределами областей гомогенности твердых растворов, часто обладают наногетерогенной структурой [1] и локально состоят из набора фаз, различающихся между собой составом и кристаллической структурой. Наноструктурированные гетерогенные твердые растворы часто обладают рядом особых свойств в отличие от гомогенных. Функциональные свойства таких материалов в первую очередь связаны с их локальной структурой, отличающейся от усредненной структуры по всему кристаллу. Поэтому в исследованиях нестехиометрических и микрогетерогенных систем требуется тщательное изучение кристаллической и субмикроскопической структуры твердых растворов, чтобы установить связь между структурой и свойствами материалов.

Нестехиометрические оксиды на основе ферритов или кобальтитов стронция обладают свойством смешанной кислород-электронной проводимости и имеют высокую кислородную подвижность [2]. Общему составу $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$), в зависимости от кислородной стехиометрии $2,5 \leq 3-\delta \leq 3$, соответствуют четыре стабильные вакансионно-упорядоченные фазы с различными структурами: перовскита ABO_3 , браунмиллерита $\text{ABO}_{2,5}$, ортоперовскита $\text{ABO}_{2,75}$ и тетраперовскита $\text{ABO}_{2,875}$ [3, 4]. Промежуточные нестехиометрические состояния соответствуют гетерогенной системе с участием стехиометрических вакансионно-упорядоченных фаз, слабо искажающих общий каркас перовскитной структуры, в частности, катионную подрешетку. Исследования функциональных свойств кислородной проводимости таких составов показы-

вают [5], что наноструктурирование способствует подвижности ионов кислорода внутри материала. Целью данной работы было выявление способов ассимиляции высокой концентрации кислородных вакансий структурой нестехиометрических оксидов на основе ферритов стронция в зависимости от катионного состава и внешних условий получения образцов (соответственно, и кислородной стехиометрии).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали стандартным керамическим методом с предварительной механической активацией реакционной смеси в планетарных мельницах [6]. Чтобы зафиксировать высокую степень кислородной нестехиометрии образцов ($3-\delta \sim 2,5$), образцы получали путем закаливания в вакууме $P \sim 10$ Па до комнатной температуры после выдержки в нем в течение нескольких часов при температуре 900 °С.

Эксперименты по рентгеновской дифракции проведены на синхротронном излучении в ЦКП СЦСТИ при ИЯФ СО РАН [7]. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений (NZ-640, производство Венгрия) с реверсом скорости, в режиме движущегося источника излучения ^{57}Co в матрице металлического родия. Химические сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. При обработке спектров использовали оригинальную программу ИХТТМ СО РАН их разложения на лоренцевые линии. Микроструктуру полученных твердых растворов исследовали в ЦКП "Наноструктуры" при ИФП СО РАН на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-4000EX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локальная структура ферритов стронция со стехиометрией $3-\delta \sim 2,5$. Картины просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) соединений $\text{SrFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2,5+x}$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$, $y < 0,1$; $x < 0,2$) показывают [6, 8], что для всех составов (с разными степенями замещения высокозарядными катионами) закаленных в вакууме ферритов стронция наблюдается нанодоменная структура перпендикулярно ориентированных доменов со структурой браунмиллерита в матрице перовскита.

В интервале $0 < y \leq 0,03$ нанодомены преимущественно имеют пластинчатую форму с характерными размерами пластин $\langle L \rangle$ от 20 нм и более, а в наименьшем измерении $\langle D \rangle$ от 2—5 до ~ 100 нм. Толщина и размеры пластинчатых доменов имеют тем меньшие значения, чем больше степень замещения y , а следовательно, и количество избыточного кислорода x . Похожие картины HRTEM наблюдаются для закаленных в вакууме ферритов стронция, замещенных в позиции железа кобальтом $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ [9], и для кобальтитов стронция $\text{SrCoO}_{2,5-x}$ [10]. Преимущественный способ стыкования браунмиллеритных доменов [10] наблюдается по плоскости $(141)_{\text{BM}}$, соответствующей одной из плоскостей $(110)_{\text{per}}$ (индексы BM для структуры браунмиллерита, per — перовскита). Анализ изменения параметров ячейки структуры браунмиллерита в зависимости от степени замещения высокозарядными катионами для обеих серий $\text{SrFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2,5+x}$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$) [8] показал, что именно в этом кристаллографическом направлении находятся наименее напряженные связи при встраивании гостя со структурой браунмиллерита в матрицу хозяина со структурой перовскита.

В интервале степени замещения высокозарядными катионами $0,04 \leq y \leq 0,10$ на HRTEM закаленных в вакууме образцов $\text{SrFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2,5+x}$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$) можно наблюдать в матрице структуры перовскита трехмерно разупорядоченные перпендикулярно ориентированные нанодомены со структурой браунмиллерита [6, 8], с тем меньшими размерами $\langle D \rangle \sim 2—20$ нм, чем больше степень замещения высокозарядными катионами.

Эволюция нанодоменных состояний с увеличением степени замещения высокозарядными катионами заключается в уменьшении характерного размера доменов и трансформации структуры из одномерно разупорядоченного 1D нанодоменного в трехмерно разупорядоченное 3D нанодоменное состояние.

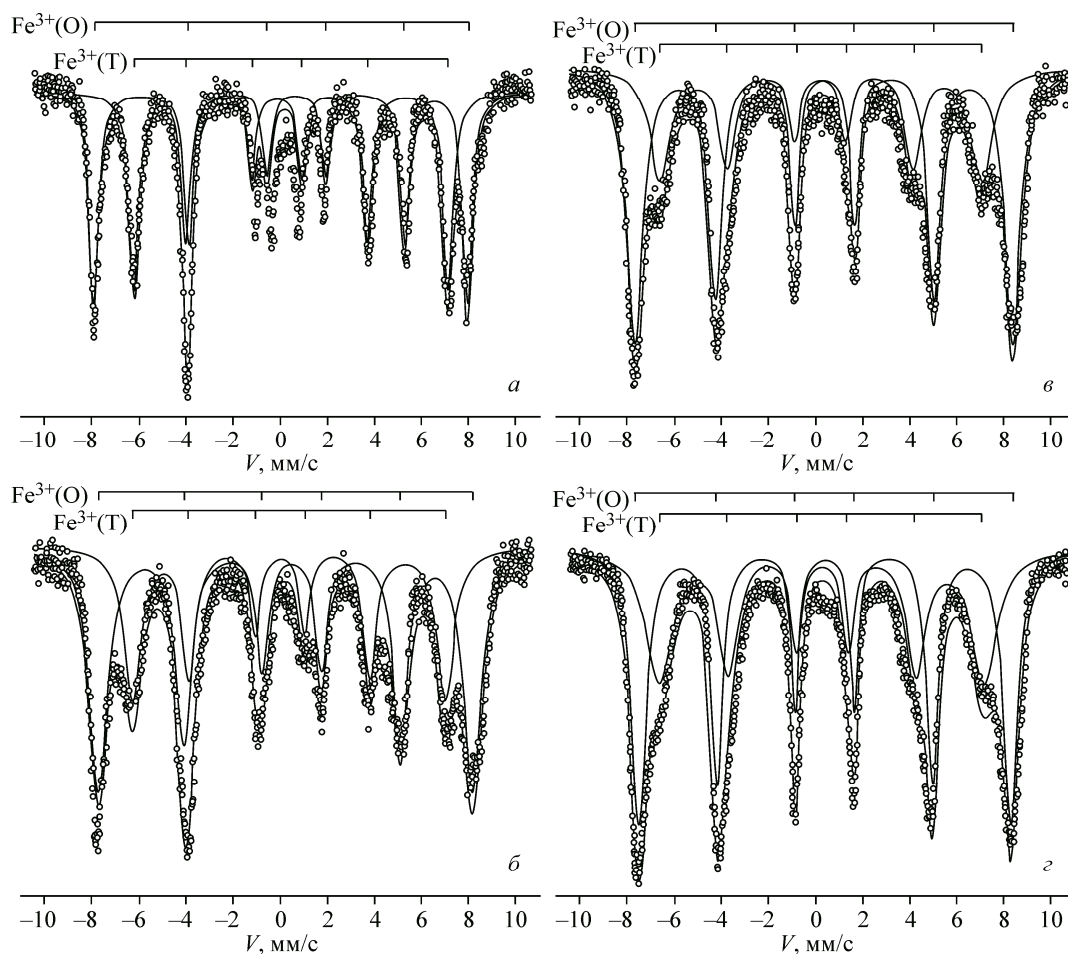


Рис. 1. Характерные мессбауэровские спектры образцов с составами $\text{SrFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2.5+x}$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$), $y = 0 \div 0,08$, полученных закаливанием в вакууме: $\text{SrFe}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{O}_{2,5+x}$ (а); $\text{SrFe}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_{2,5+x}$ (б); $\text{SrFe}_{0,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_{2,5+x}$ (в); $\text{SrFe}_{0,92}\text{V}_{0,08}\text{O}_{2,5+x}$ (г)

Просвечивающая электронная микроскопия дает информацию о локальной структуре доменов. Для того чтобы удостовериться, что она интегрально характерна для структуры в целом, сняты мессбауэровские спектры обеих серий ферритов стронция.

На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры ферритов стронция, замещенных в различной степени высоkozарядными катионами, параметры которых приведены в табл. 1. Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают доминирование вакансионно-упорядоченной фазы браунмиллерита во всем рассматриваемом диапазоне замещения феррита стронция высоkozарядными катионами: $\text{SrFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2.5+x}$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$), $y = 0 \div 0,08$. С увеличением степени замещения y уменьшается усредненный объем доменов, что отражается в увеличении локальных искажений полиэдров и проявляется в уширении соответствующих линий мессбауэровских спектров.

Химический сдвиг октаэдрических и тетраэдрических позиций практически не изменяется. Квадрупольное расщепление меняется более радикально в обеих позициях, начиная со степени замещения 4 % и выше, пока не достигает нуля при степенях замещения 8 %. Сверхтонкие магнитные поля никак не отражают изменений в катионном составе.

Мессбауэровские спектры качественно различаются в областях значений $y = 0 \div 3$ и $4 \div 8$ %, что связано с изменениями локальной микроструктуры и различиями между последовательными наноструктурированными состояниями соответственно: 1D нанодомены пластинчатой формы в матрице перовскита ($y \leq 3$ %) или 3D нанодомены в матрице перовскита ($4 \leq y \leq 8$ %).

Т а б л и ц а 1

Параметры мессбауэровских спектров $\text{SrFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2,5+x}$ ($M = \text{V}, \text{Mo}$)

Состав	Зарядовое состояние и окружение железа	Химический сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Сверхтонкое магнитное поле, Т	Содержание компоненты, %
$\text{SrFeO}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,33	50,9	50
	Fe^{3+} (T)	0,18	0,28	43,3	50
$\text{SrFe}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,38	-0,34	49,6	48
	Fe^{3+} (T)	0,17	0,30	41,8	52
$\text{SrFe}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,33	49,4	49
	Fe^{3+} (T)	0,17	0,30	41,6	51
$\text{SrFe}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,28	49,2	54
	Fe^{3+} (T)	0,18	0,27	41,3	46
$\text{SrFe}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,36	-0,14	49,4	62
	Fe^{3+} (T)	0,18	0,19	41,4	38
$\text{SrFe}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,36	-0,04	49,5	63
	Fe^{3+} (T)	0,20	0,06	42,0	37
$\text{SrFe}_{0,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,35	-0,01	49,9	65
	Fe^{3+} (T)	0,19	0,02	42,5	35
$\text{SrFe}_{0,92}\text{V}_{0,08}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,36	0,00	49,2	54
	Fe^{3+} (T)	0,24	-0,02	42,9	46
$\text{SrFe}_{0,97}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,30	49,4	53
	Fe^{3+} (T)	0,17	0,29	41,4	47
$\text{SrFe}_{0,96}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,17	49,0	60
	Fe^{3+} (T)	0,18	0,22	41,0	40
$\text{SrFe}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,12	48,9	64
	Fe^{3+} (T)	0,19	0,18	41,1	36
$\text{SrFe}_{0,94}\text{Mo}_{0,06}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,37	-0,05	48,3	56
	Fe^{3+} (T)	0,22	0,05	41,6	43
$\text{SrFe}_{0,92}\text{Mo}_{0,08}\text{O}_{2,5+x}$	Fe^{3+} (O)	0,36	-0,02	48,6	61
	Fe^{3+} (T)	0,24	0,00	42,8	39

Дифракционные эффекты (исчезновение ромбического расщепления, уширение сверхструктурных пиков и погасание определенных рефлексов структуры браунмиллерита), сопровождающие нанодоменные состояния ферритов стронция с кислородной стехиометрий, близкой к вакансионно-упорядоченной фазе браунмиллерита, подробно описаны в работах [6, 8].

Локальная структура ферритов стронция со стехиометрией $3-\delta \sim 2,75$. Как видно из картин HRTEM (рис. 2) феррита стронция $\text{SrFeO}_{2,82}$, полученного медленным охлаждением в печи на воздухе (*as sintered*), исходные недопированные и неотожженные при низком парциальном давлении кислорода образцы ферритов стронция имеют нанодоменную структуру ортоперовскита ($\text{SrFeO}_{2,75}$). Домены сращены между собой перпендикулярным образом, между ними не наблюдается четких границ срастания, что, по всей видимости, связано с вытеснением избытка кислорода $x = 2,82 - 2,75 = 0,07$ на границы доменов вакансионно-упорядоченной фазы. Более того, сам избыточный кислород и приводит к формированию нанодоменной структуры ортоперовскита $\text{SrFeO}_{2,75+x}$, этот же механизм, как можно было убедиться в предыдущей главе, работает для наноструктурирования браунмиллерита $\text{SrFeO}_{2,5+x}$.

Мессбауэровский спектр феррита стронция (рис. 3, табл. 2) подтверждает доминирование вакансионно-упорядоченной фазы ортоперовскита (ОПОП', где О — октаэдры, П, П' — пентаэдры) в объеме образца: большая часть атомов железа находится в пентаэдрической координации.

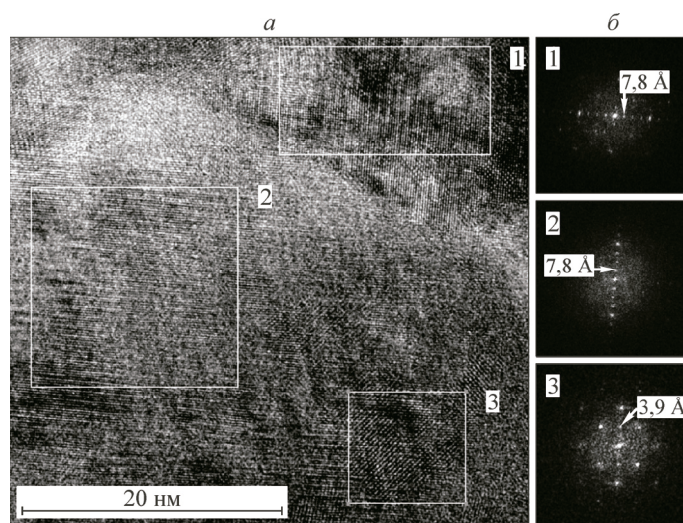


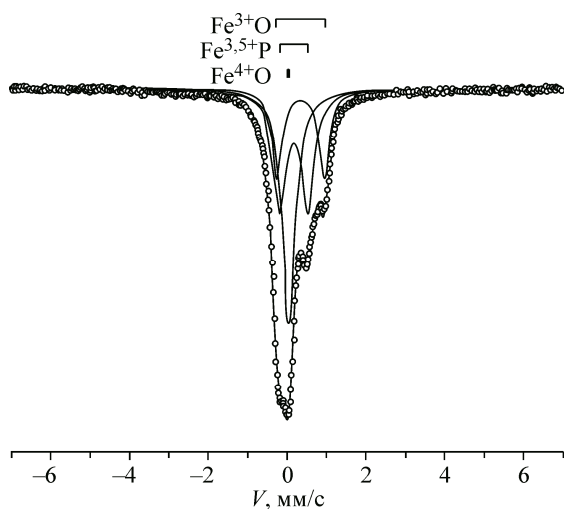
Рис. 2. Картина электронной микроскопии высокого разрешения образца состава $\text{SrFeO}_{2,82}$, полученного медленным охлаждением в печи на воздухе (а), картины фурье-преобразования от выделенных слева фрагментов (б)

Т а б л и ц а 2

Параметры мессбауэровского спектра состава $\text{SrFeO}_{2,82}$

Зарядовое состояние и окружение железа	Химический сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Содержание компоненты, %
$\text{Fe}^{3+}(\text{O})$	0,35	1,21	24
$\text{Fe}^{3,5+}(\text{II})$	0,17	0,72	38
$\text{Fe}^{4+}(\text{O})$	0,05	—	38

Таким образом, феррит стронция, полученный медленным охлаждением в печи на воздухе без допирования высокозарядными катионами в позиции *A* или *B*, имеет нанодоменную структуру ортоперовскита с распределением избыточного (по отношению к этой вакансионно-упорядоченной фазе) кислорода по границам доменов в виде прослоек фазы со структурой перовскита. Структура перовскита является матрицей решетки хозяина и ее каркас унаследован нанодоменной структурой при охлаждении высокотемпературной фазы после синтеза феррита стронция при температуре ~ 1200 °С. Формирование нанодоменной системы происходит в процессе охлаждения твердого раствора при температуре ниже 400 °С, соответствующей фазовому переходу порядок—беспорядок фазы ортоперовскита из разупорядоченного (перовскит) в вакансионно-упорядоченное состояние [11].



Методом дифракции синхротронного излучения в статическом состоянии (рис. 4, а, б, 5, а) и *in situ* в процессе нагрева нестехиометрических ферритов стронция на воздухе (см. рис. 5, б) были получены структурные данные, подтверждающие наноструктурирование. Нанодоменное состояние феррита стронция $\text{SrFeO}_{2,82}$ проявляется

Рис. 3. Мессбауэровский спектр образца составом $\text{SrFeO}_{2,82}$

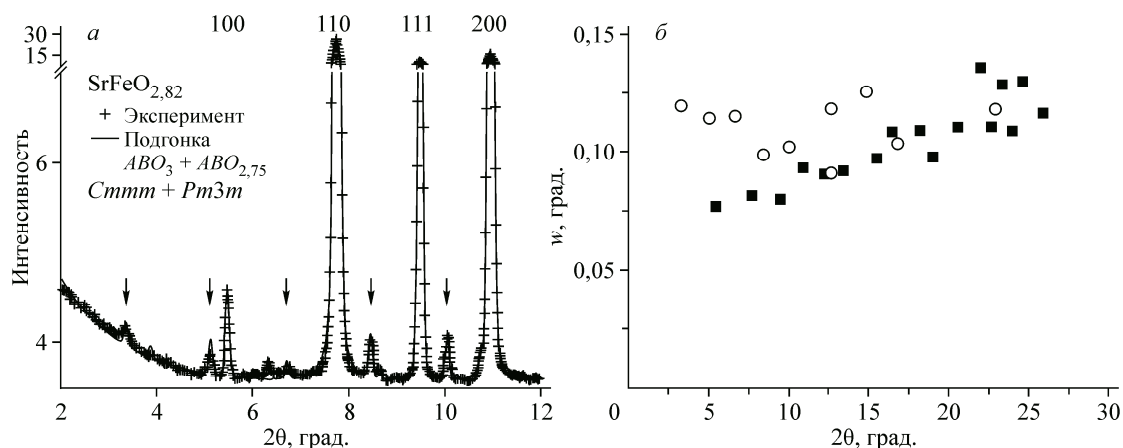


Рис. 4. Фрагмент полнопрофильного анализа дифрактограммы образца SrFeO_{2.82}, знаками (↓) отмечены сверхструктурные рефлексы фазы ортоперовскита (а); зависимость ширины основных (■) и сверхструктурных (●) рефлексов от угла отражения, $\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$ (б)

на рентгеновских дифрактограммах в виде ряда специфических эффектов. Во-первых, в том, что ширина основных (перовскитных) и сверхструктурных максимумов заметно отличаются (см. рис. 4). Ширина рефлексов, индицируемых в перовскитовой ячейке, монотонно возрастает с увеличением угла рентгеновской дифракции, что связано не только с наличием микродеформаций структуры, но, возможно, и с расщеплением дифракционных линий вследствие отклонения параметров ячейки ромбической структуры ортоперовскита от значений $a = 2\sqrt{2} a_{\text{пер}}$, $b = 2a_{\text{пер}}$ и $c = \sqrt{2} a_{\text{пер}}$, приведенных к перовскитным, в то время как ширины сверхструктурных рефлексов ортоперовскита заметно шире основных, особенно в области относительно малых углов, где все эти рефлексы одиночные и не могут иметь расщеплений.

Второй характерный эффект наноструктурирования феррита стронция SrFeO_{2.82} заключается в том, что ширина основных рефлексов, индицируемых в перовскитовой ячейке, занимает промежуточное положение между монокристаллическим состоянием перовскита и ортоперовскита (см. рис. 5, б). Особенно это заметно на пике (310)_{пер}, который за счет ромбического расщепления фазы ортоперовскита должен был иметь интегральную ширину группы пиков значительно больше, чем это зафиксировано экспериментально. Более того, его форма оказалась симметричнее и уже, чем это необходимо для монокристаллического состояния ортоперовскита (см. рис. 5, а),

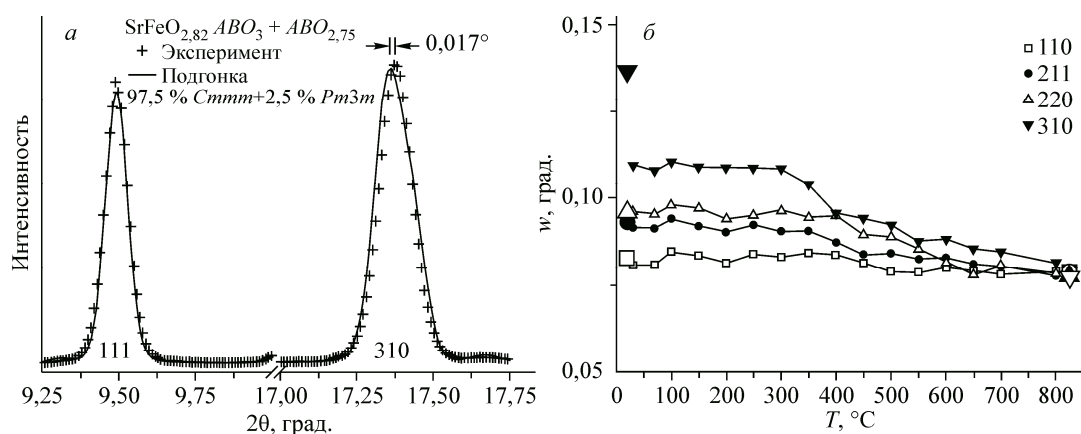


Рис. 5. Фрагменты полнопрофильного анализа дифрактограммы образца SrFeO_{2.82} (а); зависимость ширины основных рефлексов от индексов и температуры для экспериментальной и теоретических дифрактограмм (б), по краям приведены расчетные значения w для релаксированного состояния фазы SrFeO_{2.75} (слева) и SrFeO₃ (справа), $\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$

что является третьим характерным дифракционным эффектом наноструктурированного состояния ортоперовскита.

Нагрев образца наноструктурированного феррита стронция с изначальным составом $\text{SrFeO}_{2,82}$ подтвердил, что он представляет собой гетерогенную систему кластеров со структурой вакансионно-упорядоченной фазы ортоперовскита $\text{ABO}_{2,75}$ ромбической симметрии, встроенных когерентно-сочлененным образом в матрицу перовскитовой структуры ABO_3 . Зависимость ширины (см. рис. 5, б) основных дифракционных максимумов от температуры свидетельствует о том, что кластеры вакансионно-упорядоченной фазы и перовскитовой матрицы находятся в напряженном состоянии. После фазового перехода вакансионно-упорядоченной фазы в разупорядоченное состояние полуширина пиков постепенно уменьшается до значений высокосимметричной фазы. Важно отметить, что пиков, принадлежащих фазе тетраперовскита $\text{ABO}_{2,875}$, обнаружено не было, значит при нормальных условиях (медленное охлаждение на воздухе, $p\text{O}_2 \sim 0,2$) получения нестехиометрических составов фазовая диаграмма [12] требует коррекции.

Локальная структура ферритов стронция со стехиометрией $3-\delta < 2,5$. Феррит стронция, допированный кобальтом, состава $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,64}$, так же как и феррит стронция состава $\text{SrFeO}_{2,82}$ является наноструктурированным, что проявляется на дифрактограммах наличием слабых дополнительных уширенных сверхструктурных рефлексов [6] на фоне узких интенсивных, принадлежащих кубической сингонии. Кроме сверхструктурных рефлексов для этого состава методом дифракции СИ обнаружены слабые ($<0,5\%$) уширенные рефлексы фазы CoO . Если применить формулу Шеррера к их полуширинам, характерный размер кластеров со структурой CoO составляет 1—2 нм. При нагревании, в отличие от сверхструктурных, эти рефлексы не исчезают при температуре фазового перехода структуры браунмиллерита в разупорядоченное состояние кислородных вакансий. Этот эффект интересен тем, что материал остается наногетерогенным при температуре выше температуры фазового перехода перовскитов в высокосимметричную фазу, вплоть до температуры синтеза.

При нагреве феррита стронция, замещенного кобальтом $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, в аргоне до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ достигается кислородная стехиометрия $3-\delta \sim 2,42$ ниже, чем в структуре браунмиллерита. Фазовый анализ продукта восстановления оксида $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,42}$ в атмосфере аргона показал, что после нагрева—охлаждения в аргоне в системе доминирует фаза браунмиллерита и возрастает концентрация примесной дополнительной фазы оксида кобальта CoO со значений <1 до 3% . При такой высокой концентрации катиона B в виде отдельной фазы не наблюдается никаких дополнительных пиков, которые могли бы содержать такое же значение по концентрации стронция — катиона A , при том, что фактор рассеяния для атома стронция очень велик. Учитывая, что стронций не образует отдельной фазы, по-видимому, он находится в избытке в структуре основной фазы (браунмиллерита) в виде слоев-блоков срастания с этой фазой. Один из самых вероятных вариантов — это неупорядоченные структуры срастания перовскита со слоями AO , аналогичные по своей структуре с фазами Руддлсдена—Поппера $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$, только имеющих определенный беспорядок в чередовании слоев ($n \gg 1$, не является постоянной величиной). Такие структуры экспериментально отмечены для феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ методами HRTEM в работе [13]. Моделирование таких структур на примере высокосимметричной фазы перовскита (рис. 6) программой для моделирования одномерно разупорядоченных структур [14, 15] показало, что при малой вероятности (до 5%) появления атома стронция в слоях AO , наличие таких слоев в структуре слабо влияет на дифрактограммы полученных структур. Значит настолько большая доля катионов с высоким фактором рассеяния действительно могла "спрятаться" в структуре срастания.

Присутствие в системе дефектов в виде неупорядоченных структур срастания перовскитоподобных пакетов с блоками AO приводит к тому, что система становится близка по своим свойствам и структуре к фазам ряда Руддлсдена—Поппера, которые считаются истинно нестехиометрическими, поскольку в них не происходит упорядочения вакансий [16, 17], а могут

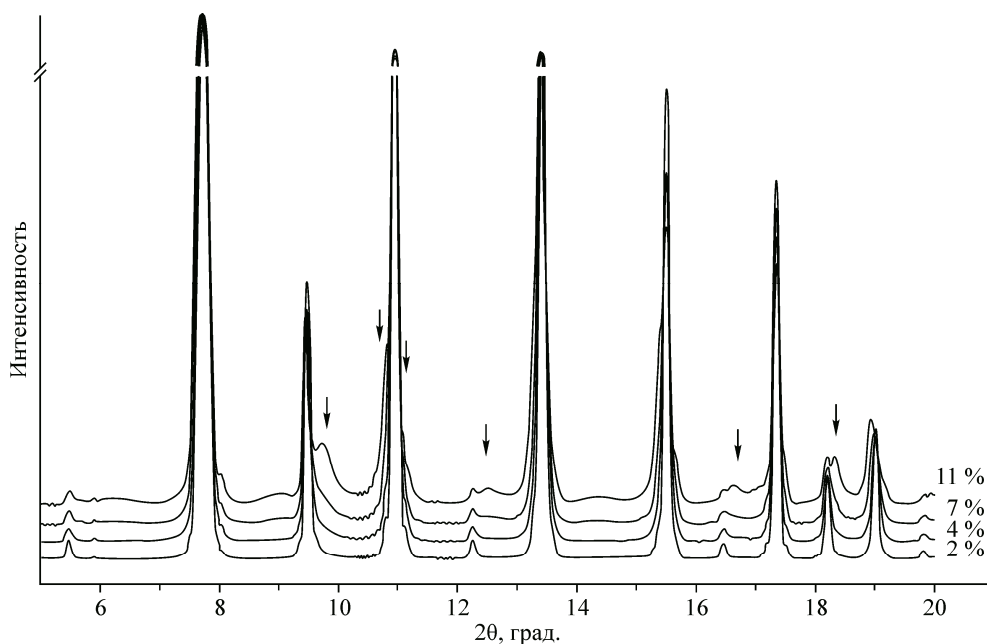


Рис. 6. Расчетные профили неупорядоченных структур срастания перовскита со слоями АО в зависимости от процентного соотношения атомов A в позиции АО ко всем атомам сорта A , $\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$

упорядочиваться только слои. А значит, структура ферритов стронция, имеющих дефекты срастания, более гибка с точки зрения размещения блоков АО в матрице пакетов перовскита. Подвижность анионов в таких структурах велика по сравнению с вакансионно-упорядоченными фазами [18, 19]. Важно отметить, что такие фазы устойчивы до более высоких температур, чем вакансионно-упорядоченные перовскитоподобные фазы типа $ABO_{3-\delta}$, т.е. продолжают присутствовать в системе при температурах рабочего диапазона каталитических реакторов.

ВЫВОДЫ

Исследование локальной структуры нестехиометрических оксидов на основе ферритов стронция с высокой степенью кислородной стехиометрии показало, что нанодоменные состояния являются следствием фазового расслоения системы на фазы с локальным упорядочением вакансий в матрице высокосимметричной высокотемпературной фазы перовскита. В зависимости от количества избыточного кислорода в системе $ABO_{2,5+x}$ рост доменов останавливается тем ранее, чем больше значение x — количество избыточного кислорода, локализуемого в доменных стенках и препятствующего дальнейшему росту доменов. В случае систем с недостаточным кислородом $ABO_{2,5-x}$ или в высокотемпературной фазе ассимиляция кислородных вакансий структурой в вакансионно-упорядоченные фазы затруднена. В этом случае наиболее вероятным способом понижения внутренней энергии твердого раствора представляется его модуляция структурами срастания с блоками АО по типу фаз Руддлсдена—Поппера и выделением избытка катиона B в виде отдельной фазы BO .

Авторы выражают благодарность А.К. Гутаковскому (ЦКП "Наноструктуры" ИФП СО РАН) за предоставленные картины HRTEM.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ (финансовую поддержку которого осуществляет Минобрнауки России).

Структурная диагностика наноматериалов выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 14-23-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974.
2. *Bouwmeester H.J.M.* Dense ceramic membranes for oxygen separation / H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf In: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology* / Eds. A.J. Burggraaf and L. Cot. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – P. 435 – 528.
3. *Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W.* // *J. Solid State Chem.* – 2000. – **151**. – P. 190.
4. *Le Toquin R., Paulus W., Cousson A., Prestipino C., Lamberti C.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – **128**. – P. 13161 – 13174.
5. *Markov A.A., Leonidov I.A., Patrakeeve M.V., Kozhevnikov V.L., Savinskaya O.A., Ancharova U.V., Nemudry A.P.* // *Solid State Ion.* – 2008. – **179**. – P. 1050 – 1053.
6. *Ancharova U.V., Cherepanova S.V.* // *Powder Diffract. J.* – 2013. – **28**, S2. – P. S51 – S64.
7. <http://ssrc.inp.nsk.su/СКР/>
8. *Ancharova U.V., Cherepanova S.V.* // *J. Solid State Chem.* – 2015. – **225**. – P. 410 – 416.
9. *Немудрый А.П.* Кислородный транспорт в нестехиометрических перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью на основе кобальтита и феррита стронция: дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск: Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2010.
10. *Ito Y., Klie R.F., Browning N.D., Mazanec T.J.* // *J. Am. Ceramic Soc.* – 2002. – **85**. – P. 969 – 976.
11. *Анcharова У.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2013. – **2**. – С. 148 – 152.
12. *Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., Bando Y.* // *J. Solid State Chem.* – 1986. – **63**. – P. 237 – 249.
13. *Solis C., Rossell M.D., Garcia G., Figueras A., Van Tendeloo G., Santiso J.* // *Solid State Ion.* – 2008. – **179**. – P. 1996 – 1999.
14. *Cherepanova S.V., Tsybulya S.V.* // *J. Mol. Catalysis.* – 2000. – **158**. – P. 263 – 266.
15. *Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Kryukova G.N.* // *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials.* – SpringerVerlag, 2004. – P. 92 – 123.
16. *Prado F., Mogni L., Cuello G.J., Caneiro A.* // *Solid State Ion.* – 2007. – **178**. – P. 77 – 82.
17. *Mogni L., Prado F., Caneiro A., Manthiram A.* // *Solid State Ion.* – 2006. – **177**. – P. 1807 – 1810.
18. *Patrakeeve M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Kharton V.V.* // *Solid State Sci.* – 2004. – **6**. – P. 907 – 913.
19. *Manthiram A., Prado F., Armstrong T.* // *Solid State Ion.* – 2002. – **152-153**. – P. 647 – 655.