

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ И ПРИРОДА ПЕРЕНОСА В ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОБАЛЬТИТАХ PЗЭ

Петров А.Н.

Уральский государственный университет, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083, Россия,
e-mail: alexander.petrov@usu.ru

В работе представлен термодинамический анализ процессов образования равновесных дефектов и природы электропереноса в перовскитоподобных оксидах $La_{1-x}Sr_xMe_{1-z}M_zO_{3+\delta}$, (где основной металл Me = Mn или Co; легирующий металл M = Mn, Co, Ni, or Cu, $0.0 \leq x \leq 0.3$, $0.0 \leq z \leq 0.3$) при повышенных температурах ($873 \leq T, K \leq 1373$) в зависимости от состава и давления кислорода ($10^{-10} \leq P_{O_2}/atm \leq 1$). Показано, что введение катионов акцепторного типа (Cu или Ni в октаэдрические позиции $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}(Ni, Cu)_zO_{3-\delta}$) стимулирует образования кислородных вакансий. В свою очередь, замена кобальта на марганец (донор электронов) уменьшает лабильность кислородной подрешетки $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}(Mn)_zO_{3-\delta}$. Вычислены парциальные мольные энтальпии и энтропии процессов выделения кислорода из твердой оксидной фазы. В исследованных диапазонах T и P_{O_2} построены фрагменты T-P-O₂-δ-диаграмм состояния.

На примере кобальтитов лантана легируемых акцептором $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}(Ni)_zO_{3-\delta}$ и донором $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}(Mn)_zO_{3-\delta}$ на основе равновесных T-P-O₂-δ диаграмм проведен количественный анализ процессов образования точечных дефектов

$$O_O^{\times} + 2Ni_{Co}^{\times} = 1/2 O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Ni_{Co}^{\prime}, \quad K_I = P_{O_2}^{0.5} \cdot \delta \cdot [Cu'_{Co}]^2 \cdot [Cu^{\times}_{Co}]^{-2} (3-\delta)^{-1} \quad (I)$$

$$O_O^{\times} + 2Mn_{Co}^{\times} = 1/2 O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Mn_{Co}^{\prime}, \quad K_{II} = P_{O_2}^{0.5} \cdot \delta \cdot [Mn^{\times}_{Co}]^2 \cdot [Mn'_{Co}]^{-2} (3-\delta)^{-1} \quad (IIa)$$

$$null = e' + h^{\bullet}, \quad K_{II} = n \cdot p \quad (II)$$

$$Ni_{Co}^{\times} = Ni'_{Co} + h^{\bullet}, \quad K_{III} = [Cu'_{Co}] \cdot p \cdot [Cu^{\times}_{Co}]^{-1} \quad (III)$$

$$Mn_{Co}^{\times} = Mn'_{Co} + e' \quad K_{IIIa} = [Mn^{\times}_{Co}] \cdot n \cdot [Mn'_{Co}]^{-1} \quad (IIIa)$$

Концентрации равновесных дефектов связаны системами нелинейных уравнений, решение которых позволяет найти зависимости $\log(P_{O_2}/atm) = f(K_I, K_{II}, K_{III}, z, \delta)$. В результате корреляционного анализа экспериментальных и теоретических зависимостей были вычислены константы равновесия процессов дефектообразования и определены изотермические зависимости концентраций носителей заряда от величины кислородной нестехиометрии (δ) $p = p(K_I, K_{III}, z, \delta)$, $n = n(K_I, K_{II}, K_{III}, \delta)$, $[Ni'_{Co}] = Ni(z, K_I, \delta)$ и $[Mn'_{Co}] = Mn(z, K_{II}, \delta)$.

Полученные таким образом функции, были использованы для анализа экспериментальных зависимостей удельной электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС. Установлен механизм электропереноса в рассматриваемых оксидах, который осуществляется в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}(Mn)_zO_{3-\delta}$ поляронами малого радиуса, в $La_{1-x}Sr_xCo_{1-z}(Ni)_zO_{3-\delta}$ по смешанному механизму – поляронами большого и малого радиуса. В качестве поляронов большого радиуса выступают квазисвободные дырки, а локализованные на атомах марганца дырки (никеля электроны) являются, соответственно, поляронами малого радиуса. Для обоих типов носителей заряда определены теплоты переноса и подвижности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты: 04-03-32118 и 04-03-32142), Фонда гражданских исследований CIRA CRDF №REC-005.