

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Me}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3+\delta}$, (где основной металл $\text{Me} = \text{Mn}$ или Co ; легирующий металл $\text{M} = \text{Mn}$, 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 ($10^{-10} \leq P_{\text{O}_2}/\text{atm} \leq 1$). Показано, что введение катионов акцепторного типа (Cu или Ni в октаэдрические позиции $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}(\text{Ni}, \text{Cu})_z\text{O}_{3-\delta}$) стимулирует образования кислородных вакансий. В свою очередь, замена кобальта на марганец (донор электронов) уменьшает лабильность кислородной подрешетки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}(\text{Mn})_z\text{O}_{3-\delta}$. 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_{O_2} - δ -диаграмм состояния.

На примере кобальтитов лантана легируемых акцептором $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}(\text{Ni})_z\text{O}_{3-\delta}$ и донором $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}(\text{Mn})_z\text{O}_{3-\delta}$ на основе равновесных T - P_{O_2} - δ диаграмм проведен количественный анализ процессов образования точечных дефектов

$$\text{O}_0^{\times} + 2\text{Ni}_{\text{Co}}^{\times} = 1/2\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\times\times} + 2\text{Ni}_{\text{Co}}^{\prime}, \quad K_I = P_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot \delta \cdot [\text{Cu}'_{\text{Co}}]^2 \cdot [\text{Cu}^{\times}_{\text{Co}}]^{-2} (3-\delta)^{-1} \quad (\text{I})$$

$$\text{O}_0^{\times} + 2\text{Mn}_{\text{Co}}^{\times} = 1/2\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\times\times} + 2\text{Mn}_{\text{Co}}^{\times}, \quad K_{II} = P_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot \delta \cdot [\text{Mn}_{\text{Co}}^{\times}]^2 \cdot [\text{Mn}_{\text{Co}}^{\times}]^{-2} (3-\delta)^{-1} \quad (\text{IIa})$$

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

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

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

Концентрации равновесных дефектов связаны системами нелинейных уравнений, решение которых позволяет найти зависимости $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm}) = f(K_I, K_{II}, K_{III}, z, \delta)$. 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) $p = p(K_I, K_{III}, z, \delta)$, $n = n(K_I, K_{II}, K_{III}, \delta)$, $[\text{Ni}'_{\text{Co}}] = \text{Ni}(z, K_I, \delta)$ и $[\text{Mn}_{\text{Co}}^{\times}] = \text{Mn}(z, K_{II}, \delta)$.

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}(\text{Mn})_z\text{O}_{3-\delta}$ поляронами малого радиуса, в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-z}(\text{Ni})_z\text{O}_{3-\delta}$ 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.