На правах рукописи

4. 1000

Голдырева Екатерина Ильинична

# РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА СаМпО₃ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

02.00.21 – химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор,		
	член-корр. Российской академии наук		
	Кожевников Виктор Леонидович		
	ФГБУН Институт химии твердого тела		
	Уральского отделения РАН		
Официальные оппоненты:	доктор химических наук,		
	ведущий научный сотрудник		
	Келлерман Дина Георгиевна		
	ФГБУН Институт химии твердого тела		
	Уральского отделения РАН		
	доктор химических наук,		
	главный научный сотрудник		
	Бушкова Ольга Викторовна		
	ФГБУН Институт высокотемпературной		
	электрохимии Уральского отделения РАН		
Ведущая организация:	ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный		
	университет имени первого Президента России		

Защита состоится 13 декабря 2013 г. в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН по адресу: ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990.

Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

С диссертацией можно ознакомиться в ФГБУН Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

*Анер* дьячкова Т.В.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решение проблем, связанных с обеспечением растущих потребностей В энергии, увеличением эффективности преобразования различных видов энергии И повышением доли возобновляемых источников энергии В общем энергобалансе при одновременном снижении эмиссии парниковых газов, в значительной мере зависит от решения широкого круга материаловедческих задач и разработки новых материалов. Большое значение имеет разработка материалов для утилизации потерь тепловой энергии многочисленных производителей, и не только достаточно крупных промышленных установок, но и многочисленных мелких источников тепла таких, например, как двигатели внутреннего сгорания. В этом направлении значительный интерес вызывают соединения на основе манганита кальция, которые обладают уникальным сочетанием электротранспортных и магнитных свойств, что делает их перспективными для применения в различных устройствах энергетики и, в частности, в термоэлектрических преобразователях. Допирование манганита позволяет добиться оптимальной концентрации и подвижности носителей заряда и высоких значений параметра термоэлектрической добротности [1, 2].

Фазовые диаграммы для манганитных систем являются объектами интенсивных исследований [3]. Тем не менее, вплоть до настоящего времени сведения о фазовой диаграмме одного из важнейших соединений класса нестехиометрических соединений, манганита кальция  $CaMnO_{3-\delta}$ , при температурах выше комнатной остаются довольно фрагментарными. Кроме того, несмотря на наличие ряда работ [4, 5], указывающих на связь кислородной нестехиометрии и электрофизических свойств электрондопированных манганитов, остаются открытыми вопросы, связанные с энергетикой образования кислородных дефектов И определением концентрации электронных носителей заряда. Также недостаточно изучены области гомогенности по кислороду в манганитах A<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>MnO<sub>3-0</sub> при изменении содержания допантов и температуры.

С решением обозначенных проблем связан предмет настоящего диссертационного исследования. Для решения поставленных задач

использован комплексный подход, основанный на анализе корреляций типа «состав – структура – свойство», а также применении современных методик проведения эксперимента, сбора и обработки статистически достоверных данных. Актуальность и важность проблематики подтверждена включением её отдельных разделов в планы научных исследований ИХТТ УрО РАН в соответствии с «Программой научных исследований государственных академий наук на 2008–2012 годы», а также поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-03-00475, № 12-03-31217 мол а).

**Цель работы** – выявление закономерностей образования и природы дефектов в манганите кальция CaMnO<sub>3-δ</sub> и твердых растворах на его основе; установление взаимосвязи между их составом, кислородной нестехиометрией, термодинамическими и электрофизическими свойствами. Поставленная цель включала в себя выполнение следующих задач:

1. Синтез  $A_{1-x}La_xMnO_{3-\delta}$ , где  $A = \coprod 3M$  (Са, Sr или их смесь). Подбор условий получения плотных керамических образцов и достижения предельной растворимости допантов в решетке манганитов.

2. Структурная аттестация манганитов A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> на основе порошковых дифракционных данных с использованием метода Ритвелда.

3. Определение кислородной нестехиометрии манганитов A<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры. Уточнение температурных границ существования различных перовскитоподобных структур в исследуемых манганитах.

4. Статистико-термодинамическое моделирование  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграмм. Определение констант равновесия основных реакций дефектообразования. Расчет парциальных мольных термодинамических функций кислорода в зависимости от температуры, содержания кислорода и допантов в образцах.

5. Изучение параметров электронного транспорта. Определение типа, концентрации, подвижности электронных носителей заряда. Сопоставление данных транспортных измерений с расчетными результатами с целью установления особенностей дефектной структуры, влияющих на электронный транспорт.

## Научная новизна.

- Впервые методами рентгеновской дифракции и нейтронографии изучены особенности кристаллической структуры сложных манганитов Ca<sub>0.6-v</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, определены координаты атомов и длины связей.
- Впервые в зависимости от парциального давления кислорода и температуры в манганитах CaMnO<sub>3-δ</sub> и Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> изучена кислородная нестехиометрия. В зависимости от температуры и содержания кислорода определены области орторомбической, тетрагональной и кубической модификаций CaMnO<sub>3-δ</sub>.
- Рассчитаны константы равновесия, энтальпии и энтропии основных реакций дефектообразования, позволившие точно описать экспериментальные p<sub>02</sub> T S диаграммы и рассчитать концентрации ионов марганца с различными зарядами.
- На основе теоретического термодинамического анализа для манганитов CaMnO<sub>3-δ</sub> и Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> впервые установлена взаимосвязь парциальных мольных термодинамических функций кислорода с энтальпиями и энтропиями реакций дефектообразования, содержанием допантов и кислородной нестехиометрией.
- Измерениями электропроводности И термоэдс В  $CaMnO_{3-\delta}$ И Са<sub>0.6-v</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3-б</sub> в условиях равновесия между оксидами и газовой фазой установлено, что электроперенос в исследованных соединениях при повышенных температурах осуществляется поляронами малого радиуса в адиабатическом приближении. Впервые показано, что на рост проводимости п-типа с температурой в стехиометрических по кислороду манганитах CaMnO<sub>3</sub> и Ca<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> оказывает влияние увеличение концентрации ионов Mn<sup>3+</sup>, образующихся при диспропорционировании Mn (IV).

## Практическая значимость работы.

Найденные в ходе выполнения диссертационной работы закономерности изменения электрофизических свойств манганитов могут быть использованы для разработки термоэлектрических материалов с высоким уровнем электронной проводимости. Полученные данные о дефектной структуре

манганита CaMnO<sub>3-δ</sub> и его допированных производных Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> можно использовать для тонкой настройки свойств рабочих тел в термоэлектрических устройствах путём подбора оптимального соотношения концентрации носителей заряда, доступных позиций для электронного транспорта и максимальной величины термоэлектрической добротности.

#### Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты синтеза сложных оксидов Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> и их структурная аттестация.
- Результаты изучения кислородной нестехиометрии в  $CaMnO_{3-\delta}$  и в  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$ .
- Расчеты констант равновесия, энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, концентраций ионов марганца с различными зарядами и парциально-термодинамических характеристик для манганитов CaMnO<sub>3-б</sub> и Ca<sub>0.6-v</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3-б</sub>.
- Результаты изучения электрофизических свойств в соединениях CaMnO<sub>3-δ</sub> и в Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> в условиях равновесия между оксидами и газовой фазой. Анализ термоэлектрических свойств Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub>.

#### Личный вклад автора.

Основная часть результатов, приведенных в диссертации, получена самим автором или при его непосредственном участии. Непосредственно синтезированы соединения CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> и Ca<sub>0.6-v</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3- $\delta$ </sub>, автором проведены структурная аттестация, дилатометрические измерения, изучена кислородная нестехиометрия методами кулонометрического титрования и термогравиметрии, проведены измерения электропроводности полученных Построение соединений. диаграмм состояния, статистикотермодинамическое моделирование равновесных диаграмм, расчеты параметров дефектообразования, парциальных термодинамических функций кислорода, а также сопоставление данных транспортных измерений с статистико-термодинамических расчетов результатами модельных В исследуемых были осуществлены автором. Отдельные оксидах эксперименты были проведены совместно с соавторами опубликованных

работ. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проведено автором совместно с научным руководителем и соавторами.

#### Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены на Международной конференции «Химия твердого тела и современные микрои нанотехнологии» (Кисловодск, 2008), Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008), 12-м Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов – ODPO 12» (Ростов-на-Дону, 2009), XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (Казань, 2009), 10-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» 2010), 13-м Международном (Черноголовка, симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов – ОДРО 13» (Ростов-на-Дону, 2010), 7-м СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» семинаре (Новосибирск, 2010), 4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (Бордо, Франция, 2012), 4th Russian-German Travelling Seminar (Берлин, Германия, 2012), 19th International Conference on Solid State Ionics (Киото, Япония, 2013).

#### Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

#### Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, трех глав, посвященных описанию экспериментов и обсуждению полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 131 странице и содержит 64 рисунка, 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 169 ссылок.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных и описанию известных к настоящему времени данных по фазовым равновесиям, кислородной нестехиометрии, термодинамическим и электрофизическим свойствам электрон-допированных манганитов. Представлено детальное описание явления термоэлектричества, а также классификация основных термоэлектрических материалов. Описано строение перовскитоподобных соединений на основе CaMnO<sub>3-б</sub>. Особое внимание уделено известным данным по кислородной нестехиометрии и термодинамическим свойствам  $Ca_{1-x}Sr_{x}MnO_{3-\delta}$ . Показано, что кислородная нестехиометрия В перовскитоподобных манганитах на основе CaMnO<sub>3-6</sub> существенно влияет на температурно-барические границы стабильности и электрофизические свойства этих фаз. В конце литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны методики синтеза соединений CaMnO<sub>3</sub> и Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub>. В качестве основного способа получения выбран глициннитратный синтез прекурсоров заданной стехиометрии по металлам с их последующей термообработкой и спеканием.

Метод рентгенофазового анализа (РФА) использовали для контроля однофазности образцов, идентификации природы исходных, промежуточных и конечных продуктов, получившихся в результате экспериментов, а также для получения первичной информации о границах твердых растворов. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции (Shimadzu MAXima\_X XRD–7000, излучение Cu  $K_{\alpha}$ ).

Уточнение кристаллической структуры с использованием дополнительных порошковых нейтронографических данных проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда. Нейтронографические

эксперименты проводили на исследовательском канале атомного реактора ИВВ-2М (г. Заречный) при использовании дифрактометра Д-7А.

Электропроводность 4-зондовым методом на постоянном токе и термоэдс измеряли одновременно на двух образцах с размерами 2×2×15 мм с нанесенными платиновыми контактами. Измерения проводили в ячейке из стабилизированного диоксида циркония, позволяющей изменять И независимо контролировать парциальное давление кислорода над образцами помощи электрохимического кислородного насоса при И датчика. Электрические параметры измеряли, используя прецизионный вольтметр Solarton 7081.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на термоанализаторе Setaram TG-DTA-92. Исследуемые образцы помещали в платиновые тигли и нагревали на воздухе со скоростью 5 град/мин. Для определения температуры и теплоты фазовых переходов использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК при нагревании и охлаждении в интервале 40–750 °C были получены с использованием калориметра DSC Q10 при скорости изменения температуры 10°/мин. В качестве эталона служил оксид алюминия (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Линейное термическое расширение керамических образцов исследовали методом дилатометрии с помощью дилатометра L75 (Linseis) в интервале температур 250–1100 °C на воздухе.

Величину кислородной нестехиометрии при 650 – 950 °C и изменении парциального давления кислорода в газовой фазе от 10<sup>-6</sup> до 1 атм определяли кулонометрического титрования в изотермическом режиме. методом Процедуру кулонометрического титрования проводили путем порционного изменения содержания кислорода в замкнутом объеме измерительной ячейки с помощью электрохимического кислородного насоса [6]. Электрические параметры измеряли с помощью прецизионного вольтметра Solartron 7081. Работу кислородных насосов обеспечивали при помощи программируемого источника постоянного тока Yokogawa 7651. Регулировка температуры с точностью ±1°С осуществлялась с применением PID-регулятора Yokogawa UT155. Управление экспериментом осуществлялось персональным компьютером с помощью специально разработанных программных средств.

В третьей главе представлены результаты исследования дефектной структуры, термодинамических и электрофизических свойств манганита кальция CaMnO<sub>3-δ</sub>.

На основе результатов изучения зависимостей содержания кислорода в CaMnO<sub>3-δ</sub> от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе построена диаграмма состояния системы CaMnO<sub>3-δ</sub>, определены области существования кристаллических модификаций CaMnO<sub>3-δ</sub> (рисунок 1).



Анализ  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграмм и зависимостей концентраций электронных носителей заряда от T и  $\delta$  показал, что основными реакциями образования дефектов в CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> являются окисление ионов Mn<sup>3+</sup>:

$$2Mn^{3+} + V_0 + \frac{1}{2}O_2 = 2Mn^{4+} + O^{2-}$$
(1)

и термическое возбуждение электронов, которое можно представить как процесс перехода

электронов из наполовину заполненной  $t_{2g}$  зоны в пустую  $e_g$  зону ионов  $\mathrm{Mn}^{4+}$ :

$$2\mathrm{Mn}^{4+}(t_{2g}^{3}e_{g}^{0}) = \mathrm{Mn}^{3+}(t_{2g}^{3}e_{g}^{1}) + \mathrm{Mn}^{5+}(t_{2g}^{2}e_{g}^{0})$$
(2)

Константы равновесия для реакций (1) и (2) определяются как:

$$K_{\rm Ox} = \frac{[{\rm O}^{2^-}][{\rm Mn}^{4^+}]^2}{p_{\rm O_2}^{1/2} [{\rm V}_{\rm O}][{\rm Mn}^{3^+}]^2}$$
(3)  
$$K_{\rm D} = \frac{[{\rm Mn}^{3^+}][{\rm Mn}^{5^+}]}{[{\rm Mn}^{4^+}]^2}$$
(4)

Если заменить концентрации ионов и дефектов на их количество в одной формульной единице  $CaMn_n^{3+}Mn_g^{4+}Mn_p^{5+}O_{3-\delta}$ , уравнение материального баланса в подрешетке марганца запишется как:

g+n+p=1, (5)

а условие электронейтральности запишется как:

$$n = p + 2\delta \tag{6}$$

Использование уравнение (5), (6) и (7)  
$$K_{\rm D} = np / g^2$$
, (7)

позволяет найти зависимости концентраций g, n и p от величины  $\delta$ 

$$p = \frac{\delta + 2K_{\rm D} - 4\delta K_{\rm D} - \sqrt{K_{\rm D} - 4\delta^2 K_{\rm D} + \delta^2}}{4K_{\rm D} - 1} \tag{8}$$

$$n = 2\delta + \frac{\delta + 2K_{\rm D} - 4\delta K_{\rm D} - \sqrt{K_{\rm D} - 4\delta^2 K_{\rm D} + \delta^2}}{4K_{\rm D} - 1}$$
(9)

$$g = 1 - 2\delta - \frac{2\left(\delta + 2K_{\rm D} - 4\delta K_{\rm D} - \sqrt{K_{\rm D} - 4\delta^2 K_{\rm D} + \delta^2}\right)}{4K_{\rm D} - 1} \tag{10}$$

Взаимосвязь  $p_{0_2}$  и  $\delta$  выражается уравнением (11)

$$p_{O_2}^{1/2} = \frac{(3-\delta) \cdot g^2}{K_{O_x} \cdot \delta \cdot n^2}, \qquad (11)$$

где значения *n* и *g* определяются соотношениями (9) и (10), соответственно.



Рисунок 2 – Изотермические зависимости содержания кислорода в CaMnO<sub>3-б</sub> от парциального давления кислорода в газовой фазе. Линии – результаты расчета по уравнению (11). Подбор оптимальных констант  $K_{Ox}$  и  $K_D$  позволяет рассчитать содержание кислорода в CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> в зависимости от  $p_{O_2}$  и *T*. Расчетные кривые хорошо описывают результаты эксперимента (рисунок 2).

Стандартные энтальпии и энтропии реакций образования дефектов рассчитывали из линейных зависимостей log  $K_{Ox}$  и log  $K_D$  от 1/T для обеих модификаций CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> (таблица 1). Большие значения  $\Delta H_{Ox}^{\circ}$  и  $\Delta H_D^{\circ}$  в орторомбической

фазе обусловлены сильным искажением октаэдров.

Таблица 1

		, ,	1 ()	50
<u> </u>	$\Delta H_{ m Ox}^{\circ}$ ,	$\Delta S_{ m Ox}^{\circ}$ ,	$\Delta H^{\circ}_{ m D}$ ,	$\Delta S^{\circ}_{ m D}$ ,
Структура	кДж моль <sup>-1</sup>	Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$	кДж моль <sup>-1</sup> /эВ	Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$
орторомбическая	-286	-177	78.0/0.81	42.4
кубическая	-190	-92	33.4/0.35	-3.0

# Значения $\Delta H^{\circ}$ и $\Delta S^{\circ}$ для реакций (1) и (2) в CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub>

Химический потенциал кислорода в манганитах относительно стандартного состояния в газовой фазе рассчитывали, используя зависимости содержания кислорода  $(3-\delta)$  от T и  $p_{O_2}$ :

$$\Delta \mu_{\rm O}(\delta,T) \equiv \mu_{\rm O}(\text{оксид}) - \frac{1}{2} \mu_{\rm O_2}^{\circ} = \frac{1}{2} RT \cdot \ln p_{\rm O_2},$$
 (12)

где  $\mu_{O_2}^{o}$  – химический потенциал кислорода при 1 атм O<sub>2</sub> (г), R – газовая постоянная. Показано, что функция  $\Delta \mu_O(\delta, T)$  при фиксированных значениях  $\delta$  линейно зависит от температуры. Для определения парциальных мольных энтальпии  $\Delta \overline{H}_O$  и энтропии  $\Delta \overline{S}_O$  кислорода использовали уравнение

$$\Delta \mu_{\rm O}(\delta,T) = \Delta \overline{H}_{\rm O} - T \Delta \overline{S}_{\rm O}$$

(13)



Рисунок 3 – Зависимости парциальных мольных энтальпии (а) и энтропии (б) кислорода от  $(3-\delta)$  в орторомбическом (О) и кубическом (С) Са $MnO_{3-\delta}$ . Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (14) и (15) при *T*=const. Квадраты – данные [4].

Ha основе проведенного теоретического термодинамического установлена анализа взаимосвязь парциальных мольных энтальпий И энтропий кислорода с энтальпиями И энтропиями реакций образования дефектов, концентрациями ионов марганца и нестехиометрией по кислороду

$$\Delta \overline{H}_{\rm O} = \Delta H_{\rm Ox}^{\circ} + 2\Delta H_{\rm D}^{\circ} - \frac{\partial n}{\partial \delta} \Delta H_{\rm D}^{\circ}$$
(14)

$$\Delta \overline{S}_{\rm O} = \Delta S_{\rm Ox}^{\circ} + 2\Delta S_{\rm D}^{\circ} - \frac{\partial n}{\partial \delta} \Delta S_{\rm D}^{\circ} + s_{\rm O}(\text{conf})(15)$$

где 
$$s_{\rm O}({\rm conf}) = R \bigg( \ln \frac{\delta \cdot g^2}{(3-\delta) \cdot p^2} + \frac{\partial n}{\partial \delta} \ln K_{\rm D} \bigg).$$

Расчеты по уравнениям (14) и (15) с использованием значений  $\Delta H_{\mathrm{Ox}}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{\mathrm{D}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{Ox}}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{\text{D}}^{\circ}$  показывают (рисунок 3), что  $\Delta \overline{H}_{0}$ обеих структурных значения В модификациях CaMnO<sub>3-б</sub> увеличиваются с величины  $\delta$ (рисунок 3). уменьшением Несовпадение  $\Delta \overline{H}_{O}$  и  $\Delta H_{Ox}^{\circ}$  обусловлено тем, что дополнительный вклад В парциальную мольную энтальпию кислорода дает энтальпия реакции

термического возбуждения электронов  $\Delta H_{\rm D}^{\circ}$ .

Зависимости  $\log \sigma T$  и термоэдс от обратной температуры при  $\delta$  = const показывают, что электрофизические свойства манганита CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> имеют термоактивированный характер, рисунок 4. Используя значения



электропроводности и концентрации носителей заряда n, рассчитанные по уравнению (9), определена дрейфовая подвижность  $\mu$ . Полученные малые значения  $\mu$  (0.02–0.05 см<sup>2</sup>B<sup>-1</sup>c<sup>-1</sup>) являются характерными для механизма проводимости, связанного с прыжками поляронов малого радиуса.

Энергии активации подвижности электронов  $E_{\mu}$ , в соответствии с выражением:

$$\mu = \frac{er^2 gv}{k_{\rm B}T} \exp\left(-\frac{E_{\mu}}{k_{\rm B}T}\right),\tag{16}$$

определены из зависимостей  $\log(\mu T/g)$ от 1/T при постоянных значениях  $\delta$ , рисунок 5. В орторомбической фазе значения Е<sub>и</sub> составляют 0.07–0.10 эВ и почти совпадают с энергией активации (0.05-0.06 эВ) подвижности электронов в манганитах  $Ca_{1-x}R_xMnO_{3-\delta}$ , в которых концентрация носителей заряда определяется донорной содержанием примеси (R<sup>3+</sup>) [1, 2]. Оценки энергии активации подвижности электронов в кубической фазе при  $\delta = 0.07$ дают

величину  $E_{\mu} \approx 0.35 - 0.40$  эВ. Увеличение  $E_{\mu}$  в кубической фазе объясняется ростом содержания кислородных вакансий,

Рисунок 4 – Аррениусовские зависимости электропроводности (а) и термоэдс (б) при постоянных содержаниях кислорода в CaMnO<sub>3-δ</sub>.



Рисунок 5 – Аррениусовские зависимости  $\log(\mu T/g)$  в орторомбическом (О,  $\delta = 0.02$ ) и кубическом (С,  $\delta = 0.07$ ) Са $MnO_{3-\delta}$ .

затрудняющих перенос электронов по цепочкам ... Mn-O-Mn...

Частоты попыток перескока *v* носителей заряда, рассчитанные с использованием значений  $E_{\mu}$ , в орторомбической фазе составляют 5.5·10<sup>12</sup> Гц и 1.5·10<sup>14</sup> Гц в кубической фазе CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub>. Хорошее согласие полученных значений *v* с частотами оптических фононов 10<sup>13</sup>–10<sup>14</sup> Гц для подобных соединений свидетельствует, что перенос заряда в CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> при повышенных температурах осуществляется поляронами малого радиуса в адиабатическом приближении.

В четвертой главе представлены результаты исследования дефектной структуры, термодинамических и электрофизических свойств манганитов Ca<sub>0.6-v</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3-δ</sub>.



Рисунок 6 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки в  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$ .

Установлено, что манганиты С содержанием лантана  $y = 0 \div 0.1$  имеют орторомбическую структуру (пр.гр. Pnma), при y = 0.13они становятся тетрагональными (пр.гр. *I4/mcm*), рисунок 6. Резкое увеличение параметра с  $Ca_{0.6-v}Sr_{0.4}La_vMnO_{3-\delta}$ составах в с тетрагональной структурой объясняется вытягиванием октаэдров MnO<sub>6</sub> вдоль оси *z* вследствие коллективного эффекта ЯТ при появлении достаточно большого количества ионов  $Mn^{3+}$  с электронами на  $e_g$ уровнях.

В широких диапазонах парциального давления кислорода и температуры в Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> определена кислородная нестехиометрия. На основе

анализа  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграмм определены константы равновесия реакций дефектообразования (1) и (2), для которых рассчитаны стандартные энтальпии и энтропии (таблица 2). Показано, что введение лантана

сопровождается увеличением значений  $\Delta H_{Ox}^{\circ}$  и  $\Delta H_{D}^{\circ}$ . Рост значений  $\Delta H_{Ox}^{\circ}$ , в свою очередь, приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии  $\delta$  при увеличении значений у в Ca<sub>0.6-v</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3-б</sub>.

Таблица 2

	$\Delta H_{ m Ox}^{\circ}$ ,	$\Delta S_{ m Ox}^{\circ}$ ,	$\Delta H^{\circ}_{\mathrm{D}}$ ,	$\Delta S^{\circ}_{\mathbf{D}}$ ,
у	кДж моль $^{-1}$	Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$	кДж моль $^{-1}$	Дж моль $^{-1}$ K $^{-1}$
0	-148.2	-60.4	28.8	-33.9
0.05	-164.6	-72.4	31.7	-17.4
0.15	-169.3	-68.9	41.6	-8.6

Значения  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$ для реакций (1) и (2) в Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3- $\delta$ </sub>

Из зависимостей  $\Delta \overline{H}_{O}$  от (3– $\delta$ ) в Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3- $\delta$ </sub> (рисунок 7a) видно, что введение лантана приводит к заметному увеличению абсолютных значений  $\Delta \overline{H}_{0}$ . При низких содержаниях кислорода значения  $\Delta \overline{H}_{0}$  становятся



при 950 °С.

расчет по уравнениям (14) и (15)

близкими к соответствующим энтальпиям реакции окисления, таблица 2. Увеличение  $\Delta \overline{H}_{0}$ при уменьшении величины  $\delta$  в Са<sub>0.6-у</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>v</sub>MnO<sub>3-б</sub> обусловлено влиянием энтальпии реакции термического возбуждения электронов. Максимальный эффект этого процесса проявляется, когда данные манганиты являются стехиометрическими по кислороду.

 $\Delta \overline{S}_{0}$ содержания Зависимости от  $Ca_{0.6-v}Sr_{0.4}La_vMnO_{3-\delta}$ кислорода В рисунок 7б, показывают, что введение слабо влияет на парциальную лантана мольную энтропию кислорода. Резкое  $\Delta \overline{S}_{0}$  $\delta = 0$ уменьшение вблизи В  $Ca_{0.6-v}Sr_{0.4}La_vMnO_{3-\delta}$ , обусловлено понижением конфигурационной энтропии приближении кислорода при К стехиометрическому составу.



Рисунок 8 – Зависимости концентраций ионов марганца от содержания лантана в  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$  при 700 °C и  $\delta$ = 0.

Рассчитаны концентрации ионов марганца  $Ca_{0.6-v}Sr_{0.4}La_vMnO_{3-\delta}$ В рисунок 8. Показано, что при низких концентрациях лантана электронные носители заряда в основном образуются счет термического возбуждения за электронов. Заметное влияние донорной примеси на концентрацию электронов 700 °C при температуре начинает сказываться при значениях y > 0.03.

В соответствии с константой равновесия реакции термического возбуждения электронов, при понижении температуры переход в примесный

режим (n = y) будет осуществляться при меньших концентрациях лантана, что является благоприятным фактором повышения термоэдс в манганитах  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$ .

Температурные зависимости электропроводности манганитов  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$  в координатах Аррениуса, показаны на рисунке 9а. Более высокие значения  $\sigma$  в образцах с у >0 обусловлены образованием ионов  $Mn^{3+}$  при введении лантана. Наличие в  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$  носителей заряда n-типа обуславливает в этих образцах отрицательные значения термоэдс, рисунок 96.

Активационный характер зависимостей электропроводности от обратной температуры для всех составов  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$  указывает, что в них реализуется прыжковый механизм переноса электронов. Вместе с тем значения энергий активации электропроводности  $E_{\sigma}$  довольно сильно зависят от содержания лантана и температуры. Небольшие значения  $E_{\sigma}$ , равные 0.05–0.11 эВ, при низких температурах в диапазоне 350–850 К указывают, что ионы  $Mn^{3+}$  имеют примесную природу. Увеличение электропроводности и термоэдс при температурах выше 600 °C происходит вследствие образования  $Mn^{3+}$  при удалении кислорода из образцов. На основе результатов измерений

электропроводности и термоэдс в манганитах  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_3$  рассчитаны температурные зависимости фактора мощности  $S^2\sigma$ , рисунок 10.



Рисунок 9 – Температурные зависимости электропроводности (а) и термоэдс (б) в  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$  на воздухе.



Рисунок 10 – Температурные зависимости фактора мощности в Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub>.

 $S^2 \sigma$ Максимальная величина получена для манганита Ca<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3-δ</sub> около 900 К. Большие значения  $S^2 \sigma$  у состава. прежде этого всего, обусловлены существенно более абсолютными высокими значениями термоэдс, чем В манганитах  $Ca_{0.6-v}Sr_{0.4}La_{v}MnO_{3-\delta}$ с лантаном,  $S^2 \sigma$ рисунок 9. Значения лля  $Ca_{0.6-v}Sr_{0.4}La_vMnO_{3-\delta}$ сопоставимы С аналогичными параметрами в ранее изученных манганитах Ca<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, где М – трехзарядный катион [7, 8].

Данные теплопроводности ПО λ. полученные работе [9] В для Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-б</sub>, позволяют оценить по уравнению (17) термоэлектрическую добротность ZTманганита  $Ca_0 {}_6Sr_0 {}_4MnO_3$ 

$$ZT = S^2 T \sigma \lambda^{-1}. \tag{17}$$

Значение ZT для  $Ca_0 {}_{6}Sr_0 {}_{4}MnO_{3-\delta}$ , составляющее 0.14 при 900 К, сравнимо или несколько выше, чем аналогичные параметры у известных термоэлектриков Са<sub>0.9</sub>Ві<sub>0.1</sub>МпО<sub>3</sub> (0.08) и Са<sub>0.9</sub>Lа<sub>0.1</sub>МпО<sub>3</sub> Поскольку (0.12).данные оксиды стабильны при высоких температурах на воздухе, TO они являются перспективными термоэлектрическими материалами.

#### выводы

1. На основе данных порошковой рентгеновской и нейтронной дифракции изучены особенности структуры манганитов  $Ca_{0.6-y}Sr_{0.4}La_yMnO_{3-\delta}$ . Трансформация структуры от орторомбической к тетрагональной при значениях у  $\geq 0.13$  обусловлена увеличением длин связей Mn–O1.

2. Впервые в широких диапазонах парциального давления кислорода и температуры в манганитах CaMnO<sub>3-δ</sub> и Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> определена кислородная нестехиометрия. В зависимости от температуры и содержания кислорода установлены области орторомбической, тетрагональной и кубической модификаций CaMnO<sub>3-δ</sub>.

3. На основе анализа экспериментальных  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграмм установлено, что химическое равновесие электронных и ионных дефектов определяется реакциями обмена кислородом с газовой фазой и термического возбуждения электронов ионов Mn<sup>4+</sup>.

4. Рассчитаны константы равновесия, энтальпии и энтропии реакций дефектообразования, позволившие точно описать экспериментальные  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграммы и рассчитать концентрации ионов марганца с различными зарядами. Более высокие абсолютные значения энтальпий и энтропий реакций кислородного обмена и термического возбуждения электронов в орторомбической фазе, чем в кубической фазе CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> объясняются искажением структуры.

5. Для манганитов CaMnO<sub>3-δ</sub> и Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> определены парциальные мольные термодинамические функции кислорода. На основе теоретического термодинамического анализа установлена взаимосвязь парциальных мольных энтальпий и энтропий кислорода с энтальпиями реакций дефектообразования, концентрациями ионов марганца и кислородной нестехиометрией.

6. Измерениями электропроводности и термоэдс в манганитах CaMnO<sub>3-δ</sub> и Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> в условиях равновесия между оксидами и газовой фазой установлено, что электроперенос в исследованных соединениях при повышенных температурах осуществляется поляронами малого радиуса в адиабатическом приближении. Впервые показано, что рост электронной

проводимости n-типа с температурой в стехиометрических по кислороду манганитах CaMnO<sub>3</sub> и Ca<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> обусловлен увеличением концентрации ионов  $Mn^{3+}$ , образующихся при диспропорционировании Mn (IV). Достигнутые в исследованных манганитах Ca<sub>0.6-y</sub>Sr<sub>0.4</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3- $\delta$ </sub> значения электропроводности и термоэдс позволяют рекомендовать эти соединения в качестве материалов термоэлектриков.

#### Список цитируемой литературы

 Hejtmánek, J. Interplay between transport, magnetic, and ordering phenomena in Sm<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> / J. Hejtmánek, Z. Jirák, M. Maryško, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau // Physical Review B. – 1999. – V. 60. – P. 14057–14065.

2. **Thao, P.X.** High temperature thermoelectric properties of  $Ca_{1-x}Dy_xMnO_{2.98}$ ( $0 \le x \le 0.2$ ) / P.X. Thao, T. Tsuji, M. Hashida, Y. Yamamura // Journal of the Ceramic Society of Japan . – 2003. – V. 111. – P. 544–548.

3. Дунаевский, С.М. Магнитные фазовые диаграммы манганитов в области их электронного легирования / С.М. Дунаевский // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – С. 193–212.

4. **Bakken, E.** Nonstoichiometry and reductive decomposition of  $CaMnO_{3-\delta}$  / E. Bakken, T. Norby, S. Stølen // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 217–223.

5. **Taguchi, H.** Relationship between angles for Mn–O–Mn and electrical properties of orthorhombic perovskite–type  $(Ca_{1-x}Sr_x)MnO_3$  / H. Taguchi, M. Sonoda, M. Nagao // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 137. – P. 82-86.

6. **Patrakeev, M.V.** Thermodynamics of the movable oxygen and conducting properties of the solid solution  $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_{6+\delta}$  at high temperatures / M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg, A.A. Lakhtin, I.A. Leonidov // Ionics. – 1998. – V. 4. – P. 191–199.

7. Wang, Y. Effects of substituting  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  and  $Ce^{4+}$  for  $Ca^{2+}$  on the high temperature transport and thermoelectric properties of CaMnO<sub>3</sub> / Y. Wang, Y. Sui,

X. Wang, W. Su // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – V. 42. – P. 055010–055020.

8. **Ohtaki, M.** Electrical transport properties and high-temperature thermoelectric performance of  $(Ca_{0.9}M_{0.1})MnO_3$  (M = Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi) / M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi, H. Arai // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 120. – P. 105–111.

9. **Okuda, T.** Cosubstitution effect on the magnetic, transport, and thermoelectric properties of the electron-doped perovskite manganite  $CaMnO_3$  / T. Okuda, Y. Fujji // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – P. 103702.

#### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Leonidova, E.I. Oxygen non-stoichiometry, high-temperature properties, and phase diagram of  $CaMnO_{3-\delta}$  / E.I. Leonidova, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – V. 15. – P. 1071–1075.

2. Леонидова, Е.И. Кислородная нестехиометрия и термодинамические свойства манганитов Ca<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> / Е.И. Леонидова, А.А. Марков, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов // Журнал физической химии.– 2011. – Т. 85. – С. 405–410.

3. Goldyreva, E.I. Oxygen non-stoichiometry and defect equilibria in  $CaMnO_{3-\delta}$  / E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – P. 1187–1191.

4. Goldyreva, E.I. Electron transport in  $CaMnO_{3-\delta}$  at elevated temperatures: a mobility analysis / E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2013. – V. 17. – P. 1449–1454.

5. Leonidova, E.I. Thermodynamic properties of labile oxygen in perovskite-like manganites  $Ca_{1-x-y}Sr_xLa_yMnO_{3-\delta}$  / E.I. Leonidova, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L.Kozhevnikov. XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia, Kazan, June 29 – July3 2009, V.2, P. 51.

6. Леонидова, Е.И. Кислородная нестехиометрия и термодинамические свойства манганитов Ca<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>La<sub>y</sub>MnO<sub>3-δ</sub> / Е.И. Леонидова, А.А. Марков, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников. Труды 10-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г.Черноголовка, 14–16 июня 2010 г., С.152.

7. **Goldyreva, E.I.** Oxygen non-stoichiometry and defect structure of  $CaMnO_{3-\delta}$  / E.I. Goldyreva, V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev. 4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, France, Bordeaux, June 24–29 2012, P. 110.

8. **Goldyreva, E.I.** Electron transport in CaMnO<sub>3- $\delta$ </sub> at elevated temperatures: a mobility analysis / E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov. 19th International Conference on Solid State Ionics, Japan, Kyoto, June 2–7, 2013, P. 748.

Подписано к печати 01.11.13 Тираж – 100 экз. Заказ № 13. Отпечатано в службе оперативной полиграфии УрО РАН: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, тел.: (343) 362–32–98