


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела Уральского отделения  
Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

*На правах рукописи*



Политов Борис Вадимович

**Разработка и исследование перспективных материалов на основе  
молибдатов переходных металлов**

1.4.15. Химия твердого тела  
(физико-математические науки)

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, академик  
РАН Кожевников Виктор Леонидович

Екатеринбург – 2022 г

## Оглавление

Введение .....	3
Основная часть .....	11
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Кристаллическая структура двойного перовскита .....	11
1.2 Молибдаты со структурой двойного перовскита.....	17
1.3 Термодинамическая стабильность молибдатов к окислению/восстановлению .....	22
1.4 Кислородная нестехиометрия и дефектная структура молибдатов.....	26
1.5 Транспортные свойства и электронная структура молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ .....	31
1.6 Влияние катионного замещения на свойства оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ .....	39
Глава 2. Постановка цели и задач исследования .....	43
Глава 3. Экспериментальные и теоретические методы .....	45
3.1 Синтез сложнооксидных молибдатов стронция .....	45
3.2 Метод порошковой рентгеновской дифракции.....	46
3.3 Кулонометрическое титрование .....	47
3.4 Метод теории функционала электронной плотности.....	50
Глава 4. Особенности зонной и кристаллической структуры бездефектных молибдатов .....	56
4.1 Оценка структурных искажений решетки молибдатов из первых принципов .....	56
4.2 Термодинамические свойства оксидов $Sr_2MMoO_6$ из первых принципов .....	59
4.3 Электронная и магнитная структура бездефектных молибдатов $Sr_2MMoO_6$ .....	66
Глава 5. Влияние атомарных дефектов на электротранспортные свойства молибдатов .....	75
5.1 Энергетические характеристики дефектов кристаллической решетки.....	75
5.2 Влияние дефектов на зонную структуру молибдатов .....	82
5.3 Кислородная нестехиометрия и термодинамическая стабильность молибдатов.....	87
5.4 Моделирование дефектной структуры оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ .....	94
5.5 Расчет электротранспортных свойств молибдатов.....	106
Глава 6. Разработка базовых принципов дизайна новых электродных материалов на основе молибдатов стронция.....	117
6.1 Влияние внешних условий и допирования на свойства перовскита $SrMoO_3$ .....	117
6.2 Катионное замещение в молибдатах с полупроводниковым типом проводимости .....	121
6.3 Формулировка принципов создания молибдатов с улучшенными свойствами .....	133
Заключение.....	139
Список обозначений и сокращений .....	142
Список использованных источников.....	146
Приложение .....	158

## Введение

### Актуальность и степень разработанности темы

В последние десятилетия тенденции развития технологий производства, потребления и накопления электрической энергии всё в большей степени смещаются в сторону повышения экологичности, эффективности, а также уменьшения объема твердых и газообразных выбросов в окружающую среду [1-3]. Водородная энергетика представляется одной из наиболее многообещающих концепций энергетического развития, поскольку в ее рамках энергоносителем выступает водород, образующий при сжигании единственный продукт – воду [4]. Поэтому в настоящее время активно ведутся исследования по производству, хранению и транспортировке водорода, а также разрабатываются способы наиболее эффективного извлечения энергии при осуществлении реакции его окисления кислородом воздуха [2-5]. В этой связи особенную актуальность представляет создание и коммерциализация среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ) – эффективных и экологически безопасных источников электрической энергии, где выработка электричества происходит в результате электрохимических реакций между молекулами  $H_2$  и  $O_2$  [4, 5]. Данные устройства работают в диапазоне температур 600 – 800°C, сочетая в себе преимущества низко- и высокотемпературных аналогов [6, 7]. Кроме того, в последнее время большое развитие получили исследования, посвященные разработке высокотемпературных аппаратов для электрохимического расщепления воды при повышенных температурах – среднетемпературных твердооксидных электролизеров (СТ ТОЭ) [8]. Следует отметить, что СТ ТОЭ работает в режиме, противоположном СТ ТОТЭ (топливные элементы вырабатывают ток при протекании электрохимической реакции окисления водорода, тогда как электролизеры расщепляют молекулу воды при помощи электрического тока с последующим образованием водорода). Таким образом, одно и то же конструктивное исполнение может работать как в режиме выработки энергии, так и в режиме получения водорода, что представляет значительный интерес для интегрированных систем энергораспределения [9]. При создании подобных устройств возникают определенные проблемы, включая высокую стоимость отдельных узлов, недостаточную устойчивость к циклическим нагрузкам, и, что наиболее важно, отсутствие материалов функциональных компонентов, удовлетворяющих всем необходимым условиям эксплуатации [10, 11]. На фоне широкого круга существующих трудностей, фокус настоящей работы сконцентрирован на одной из наиболее острых задач, а именно – целенаправленном, систематическом изучении молибдатов с перовскитоподобной структурой. Данные оксиды уже зарекомендовали себя в качестве перспективных анодных материалов благодаря своей термодинамической стабильности в восстановительных атмосферах при повышенных

температурах [11,12], превосходной устойчивости к примесям серы и углерода в топливном газе [12], а также низкому термическому и химическому расширению в условиях работы СТ ТОТЭ и СТ ТОЭ [11]. Вместе с тем, несмотря на обилие экспериментальных исследований, теоретические представления о природе процессов электронного переноса, дефектообразования и термодинамике взаимодействия этих материалов с газовой фазой еще недостаточно развиты, что приводит к противоречивым трактовкам экспериментальных результатов и затрудняет целенаправленный поиск новых соединений с перспективными свойствами. Таким образом, систематическое изучение физико-химических характеристик сложнооксидных молибдатов и их теоретическая интерпретация представляются важной научной проблемой, требующей привлечения широкого спектра экспериментальных методов и построения адекватных моделей электронной и дефектной структуры вещества.

### **Цель и задачи работы**

Целью настоящего исследования является установление корреляций электронного строения с термодинамическими и транспортными характеристиками, а также разработка критериев направленного дизайна материалов на основе твердых растворов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , где М – переходный элемент. Поставленная цель достигалась решением ряда конкретных теоретических и экспериментальных задач, включая:

1. Моделирование кристаллической, магнитной и электронной структур бездефектных оксидов  $Sr_2MMoO_6$  методами теории функционала электронной плотности;
2. Вычисление энергетических характеристик образования атомарных дефектов в кристаллической решетке  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  в зависимости от катионного состава;
3. Установление характера влияния дефектов на электронную и кристаллическую структуру двойных перовскитов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ ;
4. Экспериментальное определение содержания кислорода и границ термодинамической стабильности молибдатов  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$ ;
5. Разработка модели дефектной структуры оксидов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , расчёт с её помощью кислородной нестехиометрии  $\delta$  в восстановительных условиях при повышенной температуре;
6. Совместный анализ данных по дефектной структуре и электропроводности молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ . Установление механизма наблюдаемых изменений электротранспортных свойств в ряду  $M = Ti \rightarrow Ni$ ;



7. Расчёты энергетических барьеров кислород-ионной миграции в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Формулировка модели ионной проводимости в данных соединениях с учетом особенностей их дефектной структуры;
8. Определение влияния допирования и деформаций кристаллической решетки на параметры электронной структуры и функциональные свойства соединений из серии  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ;
9. Формулировка принципов дизайна новых соединений с улучшенными свойствами. Разработка и исследование конкретного электродного материала на основе развитой методологии и обоснование перспективности его применения в качестве анода СТ ТОТЭ.

### Научная новизна

1. Впервые методами теории функционала плотности установлены наиболее стабильные модификации кристаллических структур бездефектных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ ;
2. Впервые установлена причина термодинамической нестабильности оксида  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$  при стандартных условиях;
3. Установлено, что электронная проводимость в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  определяется в первую очередь степенью локализации энергетических состояний 3d-электронов переходного элемента М. Впервые показано, что основной вклад в зону проводимости вносят  $t_{2g}$  состояния электронов молибдена вне зависимости от химической природы металла М;
4. Впервые определены энергетические характеристики образования атомарных дефектов в кристаллической решетке  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в зависимости от катионного состава;
5. Впервые экспериментально определены и подтверждены независимыми первопринципными расчетами зависимости содержания кислорода от внешних условий и границы термодинамической стабильности молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Впервые установлен двухстадийный механизм окислительного разложения оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ;
6. Впервые предложена математическая модель дефектной структуры молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , учитывающая структурные ограничения на размещение кислородных вакансий в решетке и их взаимодействие между собой. Модель использована для расчетов кислородной нестехиометрии молибдатов в пределе низкой активности кислорода;
7. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре и электронной проводимости молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , позволивший объяснить природу наблюдаемых изменений электротранспортных свойств в ряду  $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$ . Показано, что в случае  $\text{M} = \text{Ni}$  может происходить локализация носителей заряда на вакансионных состояниях вблизи дна зоны проводимости;

8. Впервые проведены систематические вычисления энергетических барьеров кислород-ионной миграции в двойных перовскитах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  вблизи катионов переходного металла М и молибдена. По результатам проделанных расчетов предложена модель ионного переноса и с её помощью рассчитана ионная проводимость в ряду исследуемых объектов;
9. Впервые показано, что увеличение общей электропроводности оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  при его допировании магнием является результатом одновременного сужения запрещенной зоны и снижения энтальпии образования вакансий в кислородной подрешетке;
10. Сформулированы критерии целенаправленной модификации катионного состава молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  для улучшения их электротранспортных свойств при повышенных температурах. В рамках разработанной концепции предложен новый электродный материал ( $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ ).

#### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Зависимости равновесного содержания кислорода ( $6-\delta$ ) от его парциального давления в газовой фазе и температуры, а также термодинамические параметры фазового распада для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  являются фундаментальными справочными данными;
2. Предложенное в работе систематическое объединение результатов первопринципных зонных расчетов высокотемпературных транспортных свойств с экспериментальными данными по равновесию атомарных дефектов и особенностям кристаллической структуры нестехиометричных соединений может быть использовано в образовательном процессе химических и физических специальностей высших учебных заведений;
3. Полученные новые сведения о влиянии природы переходных 3d элементов на электронную зонную структуру  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  могут быть применены для дизайна функциональных материалов на основе сложных оксидов молибдена.

#### **Методология и методы исследования**

В рамках настоящего исследования использованы современные методы синтеза, а также экспериментального и теоретического изучения свойств сложнооксидных соединений, в том числе:

1. Глицерин-нитратный метод синтеза оксидных материалов;
2. Рентгеновская дифрактометрия;
3. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ;

4. Высокотемпературное кулонометрическое титрование;
5. Вычислительная имплементация теории функционала электронной плотности;
6. Статистико-термодинамическое моделирование;
7. Анализ кинетических свойств в приближении времени релаксации.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты первопринципных расчетов кристаллической, магнитной и электронной структуры оксидов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , где  $M = Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$  и  $Cu$ ;  $\delta \geq 0$  методом теории функционала плотности;
2. Энергетические характеристики процессов образования дефектов в кристаллической решетке молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ ,  $M = Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  и  $Ni$ ;
3. Функциональные зависимости содержания кислорода от внешних условий и границы термодинамической стабильности молибдатов  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$ ;
4. Теоретическая модель дефектной структуры оксидов  $Sr_{2-y}A_yM_{1-x}M'_xMoO_{6-\delta}$ , где  $y = 0, 0.5$ ;  $x = 0, 0.5$ ;  $A = Ca, Ba$ ;  $M = Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  и  $Ni$ ;  $M' = Mg, Fe$  и результаты расчетов их кислородной нестехиометрии как функции внешних условий;
5. Теоретическая модель ионной проводимости и результаты расчетов барьеров кислород-ионной миграции в соединениях  $Sr_2M_{1-x}M'_xMoO_{6-\delta}$ , где  $x = 0, 0.5$ ;  $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  и  $Ni$ ;  $M' = Fe$ ;
6. Результаты совместного анализа данных по равновесию атомарных дефектов, электронной и кислород-ионной проводимости молибдатов  $Sr_{2-y}A_yM_{1-x}M'_xMoO_{6-\delta}$ , где  $y = 0, 0.5$ ;  $x = 0, 0.5$ ;  $A = Ca, Ba$ ;  $M = Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$  и  $Ni$ ;  $M' = Mg, Fe$ .

#### **Достоверность результатов и апробация работы**

Достоверность сформулированных в работе выводов определяется значительным объемом полученных, согласованных и взаимодополняющих экспериментальных и теоретических данных. Кроме того, ряд ранее опубликованных в литературе результатов, касающихся особенностей химического состава, кристаллической структуры и функциональных характеристик молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , прекрасно согласуются с выводами, сделанными в рамках настоящей работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, в их числе: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, Россия, 2019; 13-й симпозиум с международным участием “Термодинамика и материаловедение”, Новосибирск, Россия, 2020; E-MRS 2021 Spring Meeting (online), 2021; II Международная конференция “ФКС-2021”, Черноголовка, Россия, 2021;

Восьмая всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, Россия, 2021; IX международная молодежная научная конференция “Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022”, Екатеринбург, Россия, 2022; Всероссийская научная конференция с международным участием “IV Байкальский материаловедческий форум”, Улан-Удэ, Россия, 2022.

Работа выполнялась при поддержке проекта РФФИ № 19-33-90173, а также государственного задания № АААА-А19-119031890026-6 “Научные основы создания новых материалов для энергоэффективных технологий и распределённой энергетики” ИХТТ УрО РАН. Часть расчетов методом ТФП осуществлялась с использованием ресурсов ЦКП “Суперкомпьютерный центр ИММ УрО РАН”.

### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (физико-математические науки) в следующих пунктах: 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 9. Структура и динамика дефектов; 11. Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций.

### **Публикации**

По материалам работы опубликовано 5 статей в высокорейтинговых научных журналах, входящих в международные системы цитирования и ВАК, а также 6 тезисов конференций.

### **Список публикаций в научных журналах:**

1. Oxygen conductivity in a double-well model for ion jumps in layered perovskite-related oxides / B. V. Politov, S. N. Marshenya, A. Y. Suntsov [et al.] // Solid State Ionics. – 2018. – Vol. 323. – P. 1–4.
2. Crystal structure and cation ordering in novel perovskite type oxides  $\text{PrBaCoTa(Nb)O}_{6-\delta}$  / B. V. Politov, S. N. Marshenya, M. O. Kalinkin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 824. – P. 153909.
3. Structural stability, defects and competitive oxygen migration in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  / V. P. Zhukov, B. V. Politov, A. Y. Suntsov [et al.] // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 347. – P. 115230.

4. The impact of atomic defects on high-temperature stability and electron transport properties in  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  solid solutions / K. S. Tolstov, B. V. Politov, V. P. Zhukov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 883. – P. 160821.
5. Oxygen non-stoichiometry and phase decomposition of double perovskite-like molybdates  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , where M= Mn, Co, and Ni / K. S. Tolstov, B. V. Politov, V. P. Zhukov [et al.] // Materials Letters. – 2022. – Vol. 316. – P. 132039.

#### **Список тезисов конференций:**

1. Политов, Б. В. Первопринципные расчеты перовскитоподобных молибдатов / Б. В. Политов, В. Л. Кожевников // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Т. 3: тезисы докладов, 09 – 13 сент. 2019 г. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 436.
2. Политов, Б. В. Особенности электронной и дефектной структуры сложнооксидных молибдатов: расчет из первых принципов / Б. В. Политов, В. Л. Кожевников // 13-й симпозиум с международным участием “Термодинамика и материаловедение”: тезисы докладов, 26 – 30 окт. 2020 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020. – С. 105.
3. Politov B. V. Electronic and defect structure of perovskite-like molybdates from the first-principle calculations / B. V. Politov, V. P. Zhukov, V. L. Kozhevnikov // II международная конференция ФКС-2021: тезисы докладов, 31 мая – 4 июня 2021 г. – Черногоровка: ИФТТ РАН, 2021. – С. 95.
4. Термодинамическая стабильность и особенности дефектообразования перовскитоподобных молибдатов стронция / Б. В. Политов, К. С. Толстов, В. П. Жуков, В. Л. Кожевников // 8-я конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”: тезисы докладов, 19 – 23 сент. 2021 г. – Черногоровка: ИФТТ РАН, 2021. – С. 203–205.
5. Политов Б. В. Оценки транспортных свойств сложнооксидных молибдатов из первых принципов / Б. В. Политов, А. Ю. Сунцов // IX конференция с международным участием “Физика. Технологии, Инновации ФТИ-2022”: тезисы докладов, 16 – 20 мая 2022 г. – Екатеринбург. [Электронный ресурс], 2022. – С. 791–792.
6. Влияние природы переходного элемента  $M$  на электротранспортные свойства молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  / Б. В. Политов, К. С. Толстов, В. П. Жуков, В. Л. Кожевников // IV Байкальский материаловедческий форум: тезисы докладов, 1 – 7 сент. 2022 г. – Улан Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 2022. – С. 140–141.

### **Личный вклад автора**

Постановка цели и задач исследования, выбор объектов, обоснование и проведение экспериментальных измерений, планирование и осуществление расчетов методами теории функционала плотности, формулировка математических моделей, а также интерпретация полученных результатов сделаны лично автором. Синтез материалов, их структурная аттестация и пробоподготовка проводились совместно с младшим научным сотрудником ИХТТ УрО РАН Толстовым К. С. Съемка спектров рентгеновской дифракции осуществлялась сотрудниками лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН. Обсуждение и подготовка публикаций происходили в тесном сотрудничестве с научным руководителем д.х.н. академиком РАН Кожевниковым В. Л.

### **Структура и объем работы**

Научно-квалификационная работа состоит из нескольких разделов: введения, основной части, содержащей 6 глав, а также заключения, списка литературы и приложения. Материал изложен на 159 страницах, текст работы содержит 14 таблиц, 72 рисунка и 159 наименований в списке литературы.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарности д.х.н. Жукову В. П., к.х.н. Шеину И. Р. и к.х.н. Еняшину А. Н. за неоценимую помощь при освоении программных пакетов для проведения расчетов методами функционала электронной плотности. Также автор признателен к.х.н. Маркову А. А. за ценные советы и содействие в постановке экспериментов по высокотемпературному кулонометрическому титрованию.

## Основная часть

### Глава 1. Литературный обзор

#### 1.1 Кристаллическая структура двойного перовскита

Минерал перовскит, соответствующий химической формуле  $\text{CaTiO}_3$ , был открыт в 1839 г. отечественным минералогом Густавом Розе и впоследствии назван в честь русского государственного деятеля Л. А. Перовского. Кристаллическая структура данного материала схематически представлена на рисунке 1.1.1.

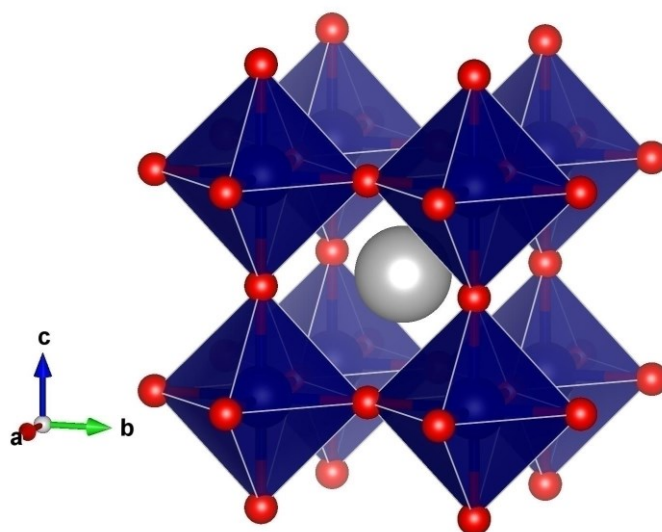


Рисунок 1.1.1 – Схематическое изображение элементарной ячейки кубического перовскита. Красным показаны атомы X, серым – атом A-подрешетки. Атомы, находящиеся в B-подрешетке, показаны синим, соответствующие координационные полиэдры также выделены синим цветом

Отличительной особенностью структуры перовскита является сочетание двух неэквивалентных катионных позиций, условно обозначаемых A и B, а также одной анионной X позиции, связанных между собой кратным отношением  $A:B:X = 1:1:3$ . Следует отметить, что катионы в A позиции образуют координационный кубооктаэдр  $AX_{12}$ , тогда как в B-подрешетке формируются октаэдры  $BX_6$ . При этом идеальная кубическая решетка перовскита образуется только в случае, если радиусы атомов в позициях A и X совпадают, тогда как размер иона в B позиции соответствует объему октаэдрических пустот в гранцентрированной кубической (ГЦК) упаковке [13]. Соответственно, радиусы ионов в A- и B-подрешетках должны сильно различаться. Гольдшмидту в работе [14] путем введения понятия фактора толерантности  $t_f$  удалось математически сформулировать количественный критерий, устанавливающий прямую

связь между размерами ионов и устойчивостью кристаллической структуры. Именно, параметр  $t_{\Gamma}$  согласно [14] определяется как:

$$t_{\Gamma} = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1.1.1)$$

где  $r_A$  – радиус иона в А позиции,  $r_B$  и  $r_X$  – радиусы ионов в В и Х позициях, соответственно. Если величина  $t_{\Gamma}$  равна 1, то кристалл будет обладать строго кубической структурой, соответствующей пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Используя формулу (1.1.1) в приближении  $r_A \approx r_X$  и  $t_{\Gamma} = 1$  можно получить соотношение между радиусами  $r_A$  и  $r_B$ :

$$r_B = (\sqrt{2} - 1)r_A \approx 0.414r_A. \quad (1.1.2)$$

Из уравнения (1.1.2) следует, что не все химические элементы могут образовать идеальную кубическую структуру. Как правило, в А-подрешетке располагаются ионы щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и/или лантанидов, обладающие большими радиусами в 12-кратном окружении [15]. В свою очередь, позиции В обычно занимают переходные элементы (3d-, 4d- и 5d-металлы) с относительно небольшими значениями ионных радиусов в 6-кратном окружении [15]. Тем не менее, несмотря на указанные структурные ограничения, открыто огромное количество соединений, кристаллизующихся в решетке перовскита [16]. Таким образом, кубическая симметрия перовскита сохраняется не только при условии  $t_{\Gamma} = 1$ , но также и в некотором диапазоне значений  $t_{\Gamma}$ . Например, кристаллы йодида  $\text{CsSnI}_3$  с  $t_{\Gamma} = 0.87$  и фторида  $\text{KCoF}_3$  с  $t_{\Gamma} = 1.06$  обладают пространственной группой  $Pm\bar{3}m$  [16]. Отмеченная особенность объясняет необычайно высокую изоморфную емкость перовскита, что позволяет получать широкий ряд твердых растворов как по А- так и по В-подрешетке [16]. Недавно опубликованные исследования указывают на возможность синтеза высокоэнтропийных, содержащих до 10 индивидуальных элементов, оксидов с соответствующей структурой [17]. Уменьшение фактора толерантности приводит к структурным искажениям, которые обычно представляются в виде поворотов и растяжений/сжатий октаэдров  $\text{BX}_6$  относительно различных кристаллографических осей. Наиболее полную теорию таких искажений дал Глейзер с соавторами, показав, что результирующие понижения симметрии подчиняются определенной закономерности и являются ограниченными: из простой кубической решетки могут быть получены только 23 пространственные группы [18]. Соответственно, химические соединения, обладающие упомянутыми структурами, называют перовскитоподобными. Поэтому, неудивительно, что нагревание перовскитоподобных материалов, как правило, сопровождается каскадом фазовых переходов, завершающихся формированием простого кубического перовскита [19,20].

Несмотря на стабильно высокую заинтересованность исследователей, перовскитоподобные соединения еще далеко не полностью изучены. В частности, высокая изоморфная емкость перовскита позволяет получать широкий спектр твердых растворов с обозначенной структурой,



физико-химические свойства которых могут существенно варьироваться, в том числе и в очень узких концентрационных диапазонах. Отдельный интерес представляют кратно замещенные перовскиты, когда концентрации атомов матричного катиона и допанта соотносятся между собой как небольшие целые числа. В результате возникают различные упорядочения как по А- так и по В-подрешетке. Для учета структурных особенностей формулы таких соединений записывают, приводя индексы химических элементов к целым значениям. Например, так называемые “двойные” перовскиты – это допированные на 50 ат. % материалы с исходной формулой  $ABX_3$ . Соответственно, видоизмененная запись химической формулы для них будет выглядеть как  $A_2BVX_6$ ,  $AA'B_2X_6$  или  $AA'VBX_6$  в зависимости от типа упорядочения (знак ‘ обозначает атом-допант в определенной подрешетке). На сегодняшний день известны четверные [21] и даже пятерные [22] перовскиты, однако их свойства практически не изучены, а диапазон возможных модификаций с трудом поддается разумной оценке. В свою очередь, двойные перовскиты исследованы достаточно подробно. Так, известно более 1200 оксидных двойных перовскитов [23], а также значительное количество хлоридных, бромидных и йодидных [24]. Уникальной особенностью этих структур является возможность совмещения в одном материале ионов в самых разных степенях окисления (с.о.). Например, в [25] сообщалось об успешном синтезе оксидов  $A_2BVX_6$ , сочетающих в своем составе элементы с с.о. 1+ и 7+ для ионов В и В', соответственно. Следует отметить, что в рамках текущей работы упорядочения по А-подрешетке не рассматривались, поскольку подобные соединения представляют меньший интерес для высокотемпературных электрохимических приложений в восстановительных условиях [11]. Таким образом, можно существенно ограничить круг исследуемых объектов. Однако даже и в этом случае, он все равно является достаточно большим. В частности, в рецензируемой научной литературе опубликованы сведения о синтезе и свойствах более 1000 двойных перовскитов [23]. Можно дополнительно сузить круг поиска, рассматривая определенные структурные упорядочения, возникающие в этих материалах. Соответствующие данные для случая допирования В-подрешетки приведены на рисунке 1.1.2. Известно, что подавляющее большинство двойных перовскитов кристаллизуется в структуре типа каменной соли, рисунок 1.1.2(a), тогда как слоистые (рисунок 1.1.2(b)) и колончатые (рисунок 1.1.2(c)) типы являются существенно менее распространенными [23]. В дальнейшем мы будем рассматривать только упорядочение по типу каменной соли, а также возможные отклонения от него в реальной кристаллической структуре соединений с общей формулой  $A_2BVX_6$ .

Для кубического кристалла  $A_2BVX_6$  фактор толерантности, как и для простого перовскита, определяется выражением (1.1.1) и в идеальном случае равен 1. При этом вследствие возникающего упорядочения элементарная ячейка  $A_2BVX_6$  становится

объемноцентрированной – пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ , характерная для перовскитов  $ABX_3$ , сменяется более высокосимметричной  $Fm\bar{3}m$  [23].

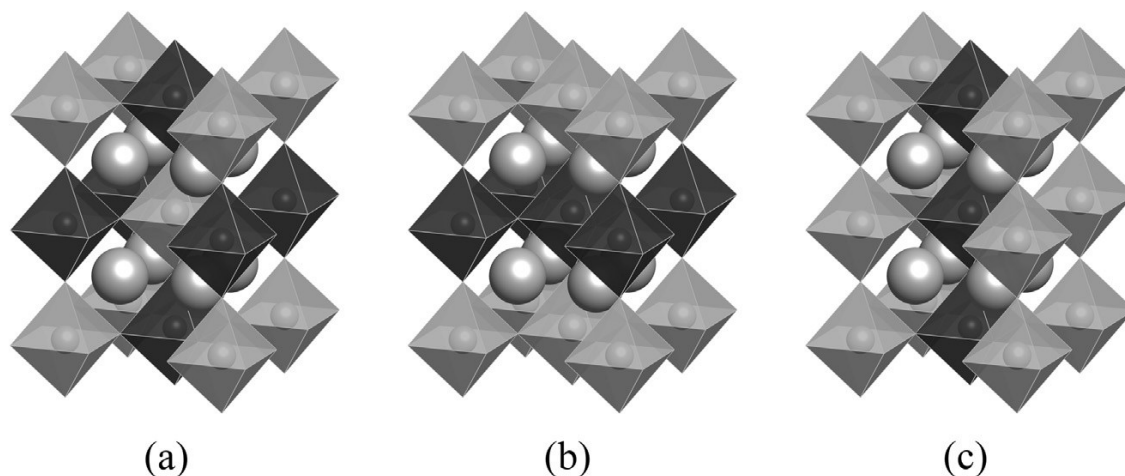


Рисунок 1.1.2 – Различные виды катионного упорядочения в двойном перовските  $A_2BB'X_6$ : по типу каменной соли (a), слоевой (b) и колончатый (c) [23]

Аналогично ситуации с простым перовскитом двойные также склонны к различным искажениям кристаллической решетки в случае, когда ионные радиусы не соответствуют критерию (1.1.2). Так, на рисунке 1.1.3 в качестве наглядной иллюстрации приведены процентные соотношения оксидных соединений  $A_2BB'X_6$ , кристаллизующихся в различных низко-симметричных модификациях структуры двойного перовскита.

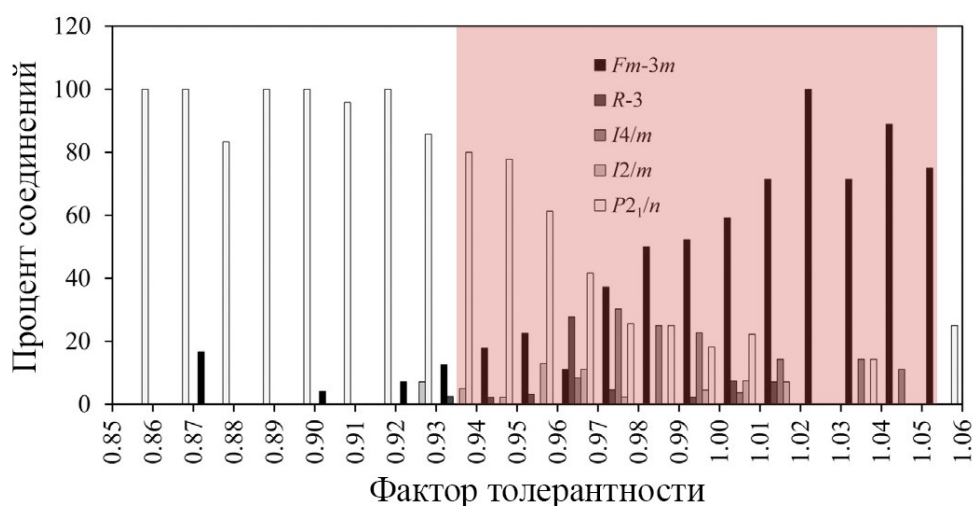


Рисунок 1.1.3 – Зависимость процентного количества соединений  $A_2BB'X_6$ , кристаллизующихся в рамках различных пространственных групп, родственных двойному перовскиту, от фактора толерантности. Цветная область соответствует общепринятому диапазону структурной устойчивости простого перовскита [23]

Видно, что в сравнении со структурой  $ABX_3$ , диапазон устойчивости по шкале фактора толерантности у двойного перовскита шире. При этом наиболее высокий процент обнаружения кубической структуры наблюдается при значениях  $t_r = 1.02$ . В свою очередь, уменьшение величин  $t_r$  приводит к постепенному снижению симметрии двойных перовскитов. По-видимому, данная тенденция связана с более сложным (относительно  $ABX_3$ ) распределением электронной плотности между ионами в В-подрешетке, что является следствием разной химической природы последних. В результате размеры ионов В и В' могут несколько отличаться, и “идеальная” величина  $t_r = 1.0$  для кубической решетки  $A_2BB'X_6$  будет смещаться в сторону более высоких значений. Тем не менее, как и в случае простого перовскита, искаженные двойные претерпевают фазовый переход в высокосимметричную кубическую структуру при нагревании [23].

Как уже отмечалось катионный состав двойных перовскитов отличается значительным разнообразием. Так, даже для одного сорта катионов А-подрешетки синтезированы десятки соединений с самыми разными комбинациями В и В' элементов. В качестве примера на рисунке 1.1.4 приведены данные о возможности получения того или иного двойного перовскита с общей формулой  $Sr_2BB'O_6$  [23].

Sr	22	23	25	27	40	41	42	44	51	52	53	72	73	74	75	76	77	83	92	
	Ti	V	Mn	Co	Zr	Nb	Mo	Ru	Sb	Te	I	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Bi	U	
3	Li																			
11	Na																			
12	Mg																			
13	Al																			
20	Ca																			
21	Sc																			
22	Ti																			
23	V																			
24	Cr																			
25	Mn																			
26	Fe																			
27	Co																			
28	Ni																			
29	Cu																			
30	Zn																			
31	Ga																			
38	Sr																			
39	Y																			
40	Zr																			
45	Rh																			
48	Cd																			
49	In																			

Рисунок 1.1.4 – Данные о возможности синтеза соединений  $Sr_2BB'O_6$ . По оси Y отложены элементы В, по оси X – В'. Зеленый цвет соответствует синтезу при атмосферном давлении, синий – при повышенном. Желтым цветом отмечены составы, не обладающие структурой двойного перовскита. Красным цветом показаны комбинации химических элементов, не образующие фазы состава  $Sr_2BB'O_6$  ни при каких условиях. Белый цвет – отсутствие данных [23]

Легко видеть, что несмотря на большое многообразие полученных веществ, некоторые катионные композиции не образуют интересующей фазы двойного перовскита или вообще не формируют химических соединений с формальной стехиометрией  $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ . Более того, детальное сопоставление имеющихся данных по устойчивости материалов  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$  с разными катионами А-подрешетки и одинаковым составом В-подрешетки обнаруживает отсутствие определенных закономерностей. Так, двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$  существуют и могут быть легко синтезированы [23], тогда как оксид  $\text{Ca}_2\text{NiMoO}_6$  получить нельзя [23]. В противоположность этому, фазы состава  $\text{Ca}_2\text{ReGaO}_6$  и  $\text{Ba}_2\text{ReGaO}_6$  синтезировать невозможно, а  $\text{Sr}_2\text{ReGaO}_6$  был успешно получен [23]. Таким образом, какой-либо определенной корреляции между термодинамической стабильностью двойных перовскитов и ионными радиусами образующих ее элементов по настоящее время установить не удастся. Поэтому устойчивость кристаллической структуры материала  $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$  с определенным химическим составом необходимо исследовать индивидуально.

Основными объектами исследования в рамках настоящей работы являются оксидные двойные перовскиты с общей формулой  $\text{Sr}_2\text{M}\text{MoO}_{6-\delta}$ , где М – замещающий элемент, а  $\delta$  – индекс кислородной нестехиометрии, которая, в общем случае, не равна нулю. Выбор данных материалов обусловлен наличием в их составе молибдена – 4d-элемента, обладающего подходящей электронной структурой и химической реакционной способностью для высокотемпературных электрохимических приложений [12]. Как видно из рисунка 1.1.4, многие химические элементы образуют устойчивые молибдаты стронция со структурой двойного перовскита. Более детально свойства указанных соединений, а также подходы к описанию и объяснению этих свойств рассмотрены в следующих разделах.

## 1.2 Молибдаты со структурой двойного перовскита

Как показано во введении, создание материалов для электродов СТ ТОТЭ и СТ ТОЭ является актуальной задачей современного материаловедения. В работах [11, 12] были сформулированы основные требования к данным объектам:

- Высокая электронная проводимость, позволяющая отводить электроны во внешнюю цепь с участков непосредственного протекания электрохимической реакции;
- Каталитическая активность в реакции окисления водорода;
- Высокая ионная проводимость, обуславливающая эффективный подвод ионов кислорода из материала электролита к участкам электрохимической реакции;
- Термодинамическая стабильность анодных материалов в сильно восстановительных газовых средах;
- Близость коэффициентов термического и химического расширения электродов с материалом электролита и другими компонентами СТ ТОТЭ и СТ ТОЭ;
- Химическая и фазовая устойчивость электродов в контакте с другим функциональным и конструктивным компонентам устройства, а также к наличию примесей летучих соединений серы и углерода в топливном газе;
- Высокая пористость и газопроницаемость для обеспечения развитой трехфазной границы электрохимических реакций.

Установлено, что молибдаты стронция со структурой перовскита и двойного перовскита удовлетворяют большинству из вышеперечисленных требований [12]. Так, для них характерна повышенная стабильность в сильно восстановительных условиях, они устойчивы к сере, фосфину и другим примесям в топливе [26,27], обладают низкими значениями химического и термического расширения, а также хорошо катализируют процессы окисления водорода [11]. Поэтому представляет определенный интерес рассмотреть структурные особенности соединений со значительным потенциалом применения в качестве анодных материалов в зависимости от их конкретного химического состава.

Молибдат стронция  $\text{SrMoO}_3$  обладает кубической перовскитной структурой с характерным параметром кристаллической решетки  $3.975 \text{ \AA}$  [28]. При этом рассматриваемый материал не претерпевает фазовых превращений при нагревании и/или восстановлении в рамках диапазона своей структурной стабильности. Полученный результат согласуется с рассчитанной величиной фактора толерантности, которая составляет 0.99 и соответствует высокосимметричной кубической решетке. Аналогичный расчет для молибдата  $\text{CaMoO}_3$  дает уже значение

$t_{\Gamma} = 0.95$ , что лежит на границе стабильности перовскитной структуры и находится в разумном согласии с экспериментальными наблюдениями. Именно, оксид  $\text{CaMoO}_3$  кристаллизуется в орторомбической пространственной группе  $Pbnm$  [29].

В отличие от  $\text{SrMoO}_3$ , молибдаты  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (где  $M$  – 3d-металл и  $\text{Mg}$ ) обладают некоторыми структурными особенностями, связанными с вращением координационных полиэдров в В-подрешетке. Можно показать, что возникающие искажения также согласуются с представлениями Гольдшмидта. Так, в работе [30] были рассчитаны факторы толерантности оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  где  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mg}$  в предположении полностью стехиометричного состава, а также фиксированных степеней окисления элементов  $M$  и  $\text{Mo}$ . Соответствующие результаты приведены в таблице 1.2.1 и дополнены данными работ [31,32].

Таблица 1.2.1 – Зависимость симметрии кристаллической структуры различных молибдатов от их катионного состава по данным работ [30-32]. Приведены предполагаемые степени окисления В-подрешетки и рассчитанные в рамках этих предположений факторы толерантности

Состав	Степени окисления В-элементов		Структура	$t_{\Gamma}$
$\text{SrMoO}_3$	$\text{Mo}^{4+}$		$Pm\bar{3}m$	0.99
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mo}^{6+}$	$P2_1/n$	0.98
$\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{Mo}^{4+}$	$Pm\bar{3}m$	0.99
$\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$	$\text{V}^{4+}$	$\text{Mo}^{4+}$	$Pm\bar{3}m$	1.00
$\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mo}^{5+}$	$Fm\bar{3}m$	1.00
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mo}^{6+}$	$P2_1/n$	0.98
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	$\text{Fe}^{2+/3+}$	$\text{Mo}^{5+/6+}$	$I4/m$	1.00
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mo}^{6+}$	$I4/m$	0.99
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mo}^{6+}$	$I4/m$	0.98
$\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mo}^{6+}$	$I4/m$	0.98

Легко видеть, что обозначенный ранее тренд снижения симметрии двойных перовскитов при уменьшении значений  $t_{\Gamma}$ , начиная с  $t_{\Gamma} = 1.02$ , действительно имеет место в случае оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . При этом важно отметить, что титан- и ванадий-содержащие молибдаты характеризуются пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ , т.е. принадлежат к классу простых перовскитов и не проявляют катионного упорядочения. В свою очередь, фазы, обладающие структурой двойного перовскита, могут быть разбиты на 3 группы по своей принадлежности к определенной сингонии. Соответствующие элементарные ячейки схематически приведены на рисунке 1.2.1. Видно, что тетрагональное искажение кубической структуры возникает вследствие поворота октаэдров  $\text{MO}_6$  и  $\text{MoO}_6$  вокруг кристаллографической оси  $c$ . Степень поворота, как правило, невелика, поскольку соответствующее отклонение угла связи  $M-O-Mo$  от величины  $180^\circ$ , характерной для пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ , составляет 5 – 10% [23]. Поэтому,

учитывая невысокие значения энергетических барьеров вращения октаэдров в перовскитоподобных материалах [33], можно предположить, что тепловые колебания решетки способствуют переходу тетрагональной структуры в кубическую при нагревании.

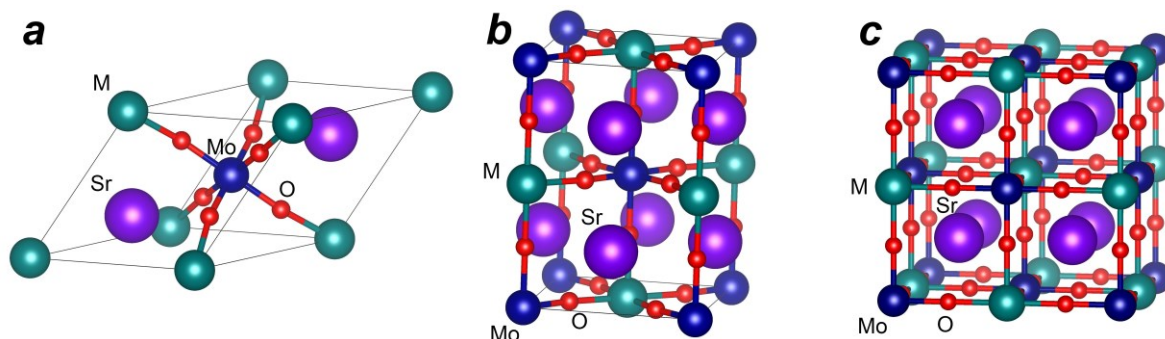


Рисунок 1.2.1 – Элементарные ячейки двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  с моноклинной (a), тетрагональной (b) и кубической (c) симметрией кристаллической решетки

Так, фазовый переход  $I4/m \rightarrow Fm\bar{3}m$  в молибдате  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  происходит уже при  $\sim 300^\circ\text{C}$ , соответствующие данные представлены на рисунке 1.2.2 [34]. На приведенной зависимости смещения структурных рефлексов от температуры хорошо видно, как расщепление пика в области  $2\theta$  около  $45\text{--}46^\circ$ , характерное для тетрагональной фазы, исчезает выше  $275^\circ\text{C}$ . Необходимо отметить, что другие двойные перовскиты из серии  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  также претерпевают аналогичное превращение в близком температурном диапазоне [35, 36], что указывает на определенную универсальность процессов разворота кислородных полиэдров и согласуется с близкими значениями факторов толерантности, приведенных в таблице 1.2.1.

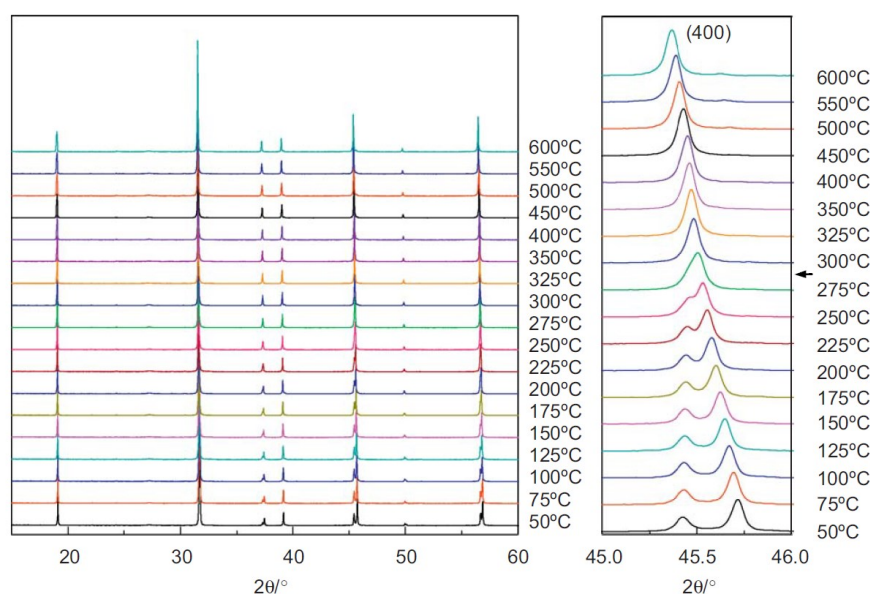


Рисунок 1.2.2 – Изменение спектров рентгеновской дифракции для молибдата  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  при его нагревании [34]. На вставке приведены данные в увеличенном масштабе для области углов с характерным для тетрагональной фазы расщеплением рефлексов



Рассматривая моноклинную структуру исследуемых молибдатов необходимо отметить, что она может быть получена из тетрагональной при небольшом повороте октаэдров  $\text{MO}_6$  и  $\text{MoO}_6$  вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $b$  [35]. При этом характерные смещения атомов в рамках пространственной группы  $P 2_1/n$  относительно структурных позиций  $I 4/m$  существенно меньше по абсолютной величине в сравнении с аналогичными изменениями при переходе  $Fm\bar{3}m \rightarrow I 4/m$ . В результате энергетическая разница между моноклинной и тетрагональной структурами оказывается очень маленькой, и многие авторы сообщали об успешном синтезе молибдатов, кристаллизующихся в обеих рассматриваемых пространственных группах [23, 34, 35]. Обобщая полученные результаты можно заключить, что высокотемпературные свойства соединений  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  уместно относить только к кубической структуре, характеризующейся объемноцентрированной элементарной ячейкой, принадлежащей к пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ .

Известно, что ионы 3d-металлов могут находиться в различных степенях окисления в зависимости от своего химического окружения [37]. При этом зарядовые состояния катионов непосредственно коррелируют с длинами химических связей  $d_i$  между ними. Следовательно, анализ распределения межатомных расстояний в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  как функции от их химического состава представляется целесообразным. Соответствующие зависимости, извлеченные из данных работ [31,32,36,38,39], представлены на рисунке 1.2.3.

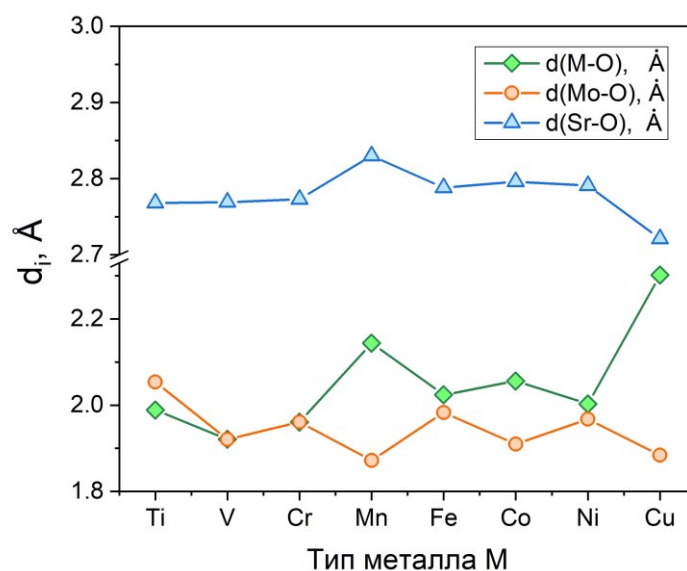


Рисунок 1.2.3 – Длины различных химических связей “металл-кислород” в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  в зависимости от их катионного состава [31,32,36,38,39]

Легко видеть, что полученные результаты характеризуются двумя резкими особенностями для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ , а именно, существенным смещением атома кислорода к молибдену в цепочке  $\text{M-O-Mo}$ . Вероятно, это можно объяснить, учитывая Ян-Теллеровскую



природу ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  в кристаллическом поле, которая вызывает растяжение кислородных октаэдров вдоль определенных направлений [31]. Кроме того, из рисунка 1.2.3 видно, что для исследуемых соединений характерно увеличение разницы значений длин связей при возрастании числа 3d-электронов. Действительно, Ti- и V-содержащие молибдаты имеют одинаковую величину  $d(\text{Mo}-\text{O})$  и  $d(\text{M}-\text{O})$  в силу своих структурных особенностей, тогда как для  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  уже выполняется соотношение  $d(\text{Mo}-\text{O}) < d(\text{M}-\text{O})$ . По-видимому, данная тенденция указывает на изменение роли атомов переходных металлов в формировании транспортных и термодинамических свойств исследуемых соединений с ростом количества 3d-электронов у элемента М. Кроме того, определенное влияние на характерные длины связей между катионами В-подрешетки оказывает и присутствие антисайт (АС) дефектов, когда атомы В и В' меняются местами в структуре [23]. Так, известно, что Fe- и Cr-содержащие молибдаты обладают существенным количеством указанных точечных дефектов даже при комнатной температуре [32,40]. Поэтому данные рентгеновской дифракции могут искажать реальную картину распределения катионов по кристаллической решетке, эффективно усредняя её. Напротив,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  характеризуются высокой степенью упорядоченности и для них определение координат кислородных позиций по методу Ритвельда будет более точным [11,23].

Таким образом, несмотря на большой объем исследований кристаллической структуры молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , выполненных к настоящему моменту, существуют определенные противоречия при анализе особенностей строения данных материалов. В связи с этим, предложенные в рамках настоящей работы подходы к оценке и интерпретации структурных свойств молибден-содержащих двойных перовскитов представляются вполне актуальными.

### 1.3 Термодинамическая стабильность молибдатов к окислению/восстановлению

Как было отмечено ранее, одним из основных требований к материалам высокотемпературных электрохимических устройств, эксплуатируемым в сильно восстановительной атмосфере, является их термодинамическая и/или кинетическая стабильность в соответствующих условиях. Несмотря на общепринятые представления, что молибдаты стронция прекрасно соответствуют этому критерию [11], реальный катионный состав очень существенно влияет на устойчивость структуры двойного перовскита и, как следствие, на методы получения этих соединений [36]. В таблице 1.3.1 представлены обобщенные результаты по особенностям синтеза и исследованиям стабильности оксидов  $\text{SrMoO}_3$  и  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (где M = Mg и 3d-металлы).

Таблица 1.3.1 – Методы синтеза и термодинамическая стабильность молибдатов при повышенных температурах и в различных газовых средах. Зеленый цвет обозначает устойчивость фазы перовскита/двойного перовскита, красный – её нестабильность

Состав	Метод синтеза	Стабильность	
		O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$\text{SrMoO}_3$	Ступенчатый отжиг (1000°C на воздухе, 800°C в водороде) [30]		
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	Однократный отжиг (1300°C на воздухе) [30]		
$\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$	Ступенчатый отжиг (1200°C в водороде разной влажности) [30]		
$\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$	Однократный отжиг (900°C в водороде) [30]		
$\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$	Многokrатный отжиг (300 – 1200°C в водороде) [32]		
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	Однократный отжиг (1100°C в водороде) [36]		
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	Ступенчатый отжиг (900°C на воздухе, 1250°C в водороде) [30]		
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$	Однократный отжиг (1300°C на воздухе) [30]		
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	Однократный отжиг (1300°C на воздухе) [30]		
$\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$	Ступенчатый отжиг (900°C на воздухе при атмосферном давлении, 900°C под давлением 4 ГПа) [31]		

Из приведенных данных видно, что большинство исследуемых соединений синтезируются в среде газообразного водорода и, как следствие, стабильны только в анодных условиях СТ ТОТЭ. Тем не менее, практический опыт показывает, что материалы, работающие в восстановительной среде в качестве компонентов СТ ТОТЭ или СТ ТОЭ, также должны быть достаточно устойчивы к окислительным условиям, поскольку сборка и герметизация реальных устройств, как правило, производятся на воздухе при нагревании [41]. В данном аспекте единственным подходящим оксидом является магний-содержащий двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ , что связано с высокой энергоемкостью химической связи  $\text{Mg}-\text{O}$  [42]. Кроме того, многие нестабильные на воздухе молибдаты могут быть легко восстановлены непосредственно в готовой сборке. Так, результаты работ [36,43] показывают, что оксиды  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  способны обратимо окисляться и восстанавливаться в зависимости от конкретного состава газовой среды, рисунок 1.3.1.

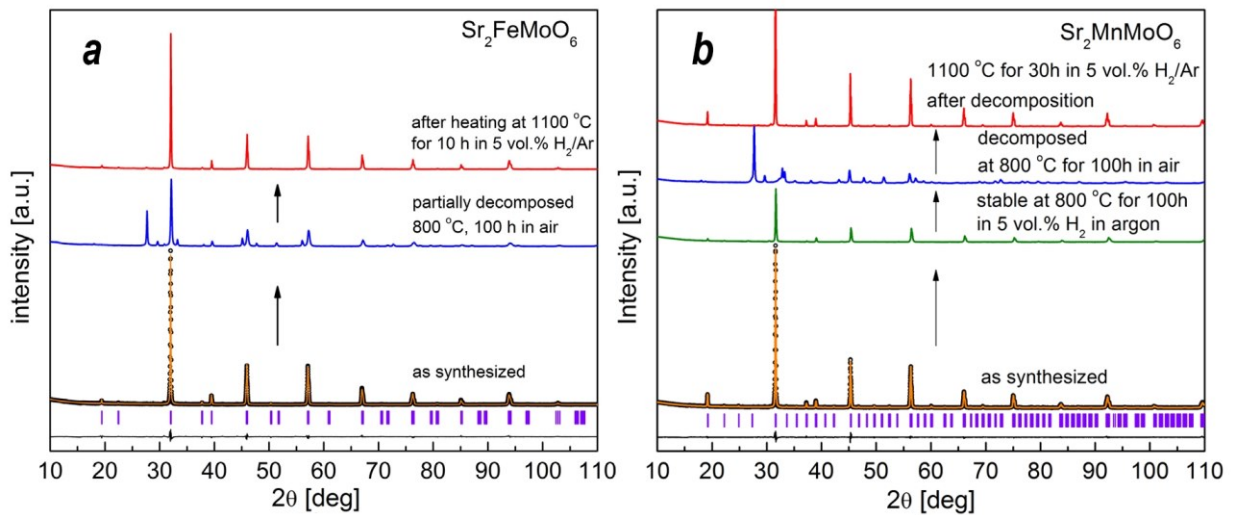


Рисунок 1.3.1 – Спектры рентгеновской дифракции молибдатов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (a) и  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  (b), отожжённых в различных газовых средах [36,43]

Однако следует отметить, что для восстановления структуры двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  после его предварительного окисления требуется значительное время. Вероятно, это связано с высокой термодинамической устойчивостью фазы  $\text{SrMoO}_4$ , которая является одним из продуктов окисления марганец- и железо-содержащих молибдатов [44].

Несколько другая ситуация наблюдается в случае оксидов  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ . Как видно из данных, приведенных в таблице 1.3.1, указанные соединения нестабильны в атмосфере водорода, но устойчивы в окислительных условиях. Этот результат был получен экспериментально [36] и подтвержден с помощью расчетного термодинамического метода CALPHAD [45], рисунок 1.3.2.

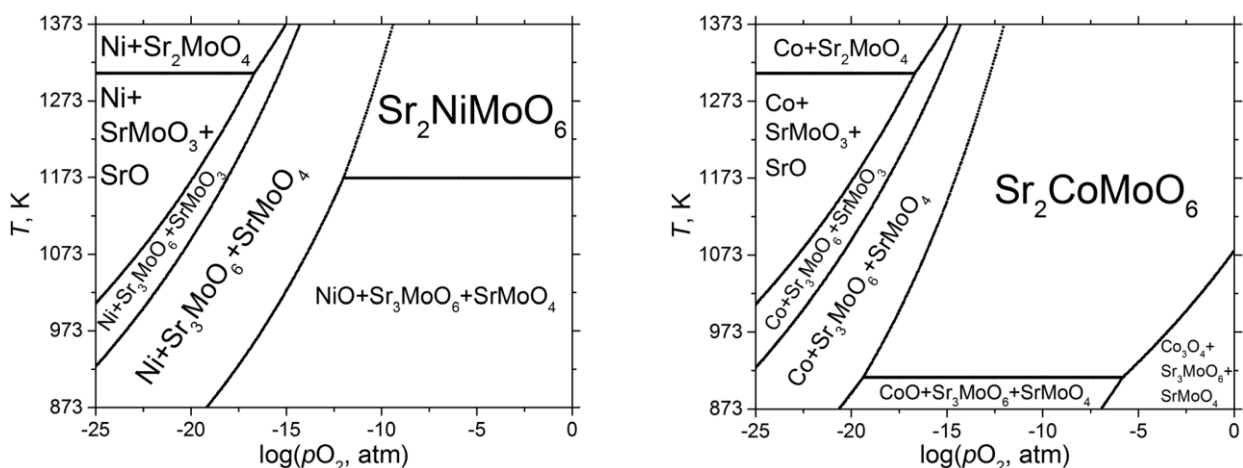
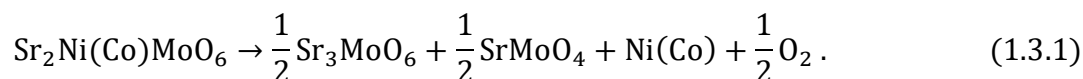


Рисунок 1.3.2 – Термодинамическая стабильность оксидов  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  в зависимости от внешних термобарических условий [45]

Как следует из результатов, приведенных на рисунке 1.3.2, при понижении парциального давления кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) над двойными перовскитами  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  происходит их фазовый распад:



При этом диапазоны парциальных давлений и температур для реакций выпадения металлических кобальта и никеля существенно отличаются, что связано с разной энергетикой химической связи “металл-кислород” в рассматриваемых соединениях. Более детальные исследования показывают, что кинетические затруднения при разложении сложнооксидных фаз могут в известной степени нивелировать возможность достижения термодинамического равновесия в системе [46]. Соответствующие результаты для Co- и Ni-содержащих молибдатов представлены на рисунке 1.3.3.

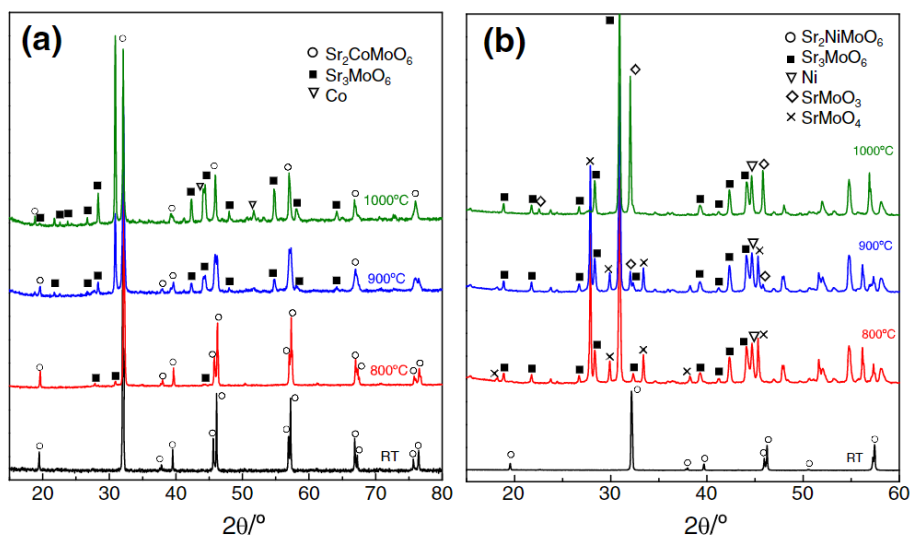


Рисунок 1.3.3 – Спектры рентгеновской дифракции молибдатов  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  (a) и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  (b) после 24-часового отжига в атмосфере водорода при различных температурах [46]

Видно, что кобальт-содержащий двойной перовскит начинает распадаться при 800°C с последующим увеличением степени разложения при нагревании. Тем не менее, даже при температуре 1000°C сохраняется достаточно большой процент основной фазы  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ . Напротив, никель-содержащий оксид  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  полностью распадается на более простые продукты уже при 800°C. Проведенные в работе [30] электронно-микроскопические исследования керамики из  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  после отжига в водороде с очень длительными временами выдержки показывают, что микрогранулы никеля, формирующиеся по реакции (1.3.1), преимущественно выпадают на границах зерен, способствуя формированию высокопроводящей трехмерной металлической сетки. Полученные изображения представлены на рисунке 1.3.4 в качестве иллюстрации.

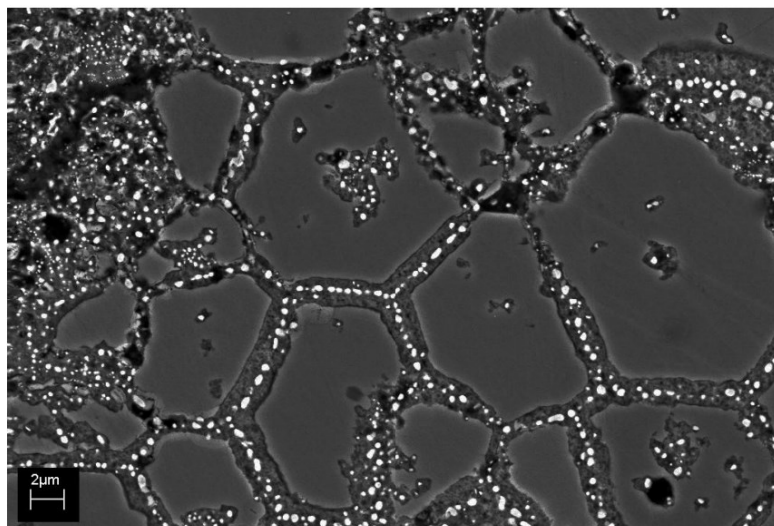


Рисунок 1.3.4 – Электронно-микроскопическая фотография поверхности оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  после отжига в восстановительной атмосфере, полученная в режиме обратноотраженных электронов [30]. Белые вкрапления соответствуют частицам металлического никеля

Вероятно, механизмы восстановления других неустойчивых в водороде молибдатов похожи на таковой для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ . Аналогично, окисление Ti-, V-, Cr- и Fe-содержащих двойных перовскитов, по-видимому, протекает с образованием  $\text{SrMoO}_4$ , как и в случае  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ . Отдельно стоит выделить оксид  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ , поскольку он существует в воздушной атмосфере, но может быть получен только при высоких давлениях [31]. Скорее всего, это связано с повышенной устойчивостью фазы  $\text{SrCuO}_2$  при стандартных условиях [47]. Одновременно можно отметить, что сведения о термодинамической стабильности сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  и их допированных производных в литературе практически не представлены. Поэтому оценка параметров разложения конкретных молибдатов и соответствующее подтверждение полученных результатов экспериментальными данными представляет значительный интерес.

### 1.4 Кислородная нестехиометрия и дефектная структура молибдатов

Большинство кристаллических веществ по своей природе не являются полностью стехиометричными. В этом аспекте сложные оксиды представляют особый интерес, так как могут сохранять свою кристаллическую структуру при очень значительных вариациях общего содержания кислорода. Молибдаты  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  не являются исключением, поскольку они термодинамически стабильны в восстановительных внешних условиях, а значит, могут изменять свой химический состав при повышенных температурах в соответствии с заданными вариациями парциального давления кислорода в газовой атмосфере. Поэтому в формульной записи рассматриваемых двойных перовскитов появляется индекс кислородной нестехиометрии  $\delta$ , который, в общем случае зависит как от внешних условий (температура, давление и т.д.), так и от катионного состава конкретного молибдата. К настоящему моменту подобные зависимости известны только для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  [44,48]; соответствующие данные представлены на рисунке 1.4.1.

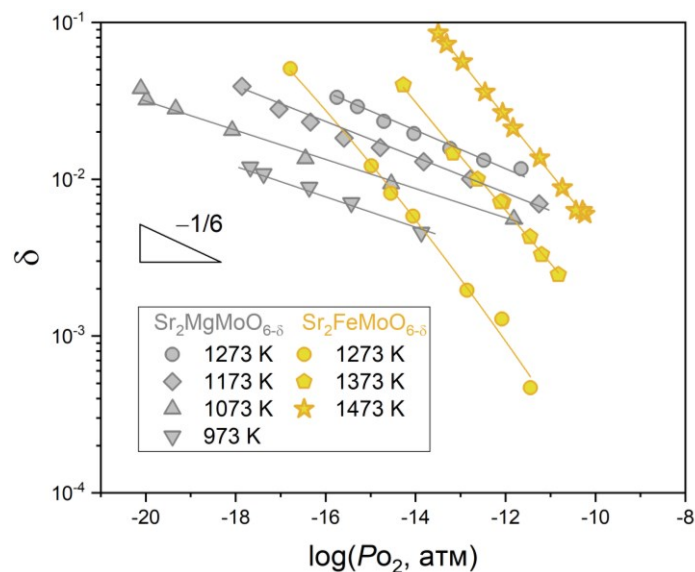


Рисунок 1.4.1 – Кислородная нестехиометрия  $\delta$  в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  как функция от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры [44,48]. Точками показаны экспериментальные данные, линии приведены для удобства восприятия

Интересно отметить несколько разный наклон полученных зависимостей  $\delta = f(P_{\text{O}_2})$ , который для обеих рассматриваемых фаз слегка отклоняется от простого степенного закона  $\delta \sim P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ . Вероятно, обнаруженный факт может быть следствием низкой точности измерений в области малых значений  $\delta$ . Кроме того, даже при высоких температурах и в сильно-восстановительной области указанные молибдаты обладают дефицитом кислорода не более 1-2 ат. % в пересчете на соответствующую подрешетку. Полученные данные можно объяснить большой энергией связи

анионов кислорода с катионами металлов, а также энергетической устойчивостью 6-кратно координированных полиэдров  $\text{MoO}_6$  [49]. Необходимо отметить, что сформулированный вывод качественно подтверждается как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями [48-50]. В частности, в работе [51] была изучена нестехиометричность восстановленных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , охлажденных до комнатной температуры. Результаты представлены в таблице 1.4.1.

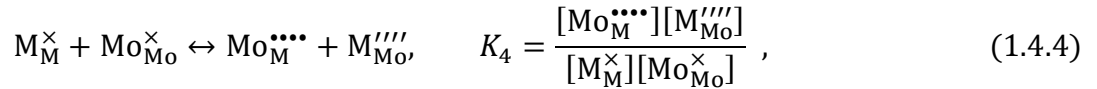
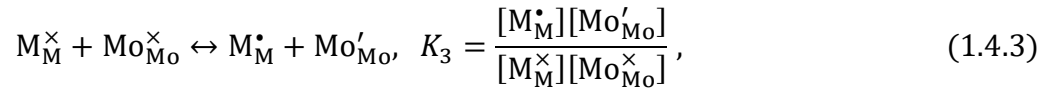
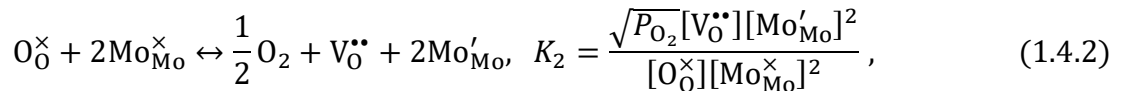
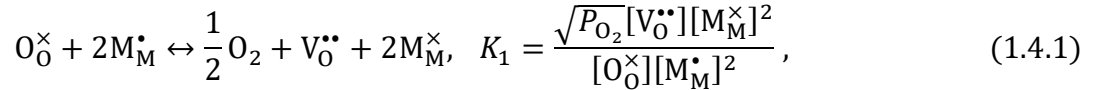
Таблица 1.4.1 – Кислородная нестехиометрия восстановленных сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  [51] при температуре 298 К

Сложный оксид	$\delta$
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$	0.04
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ (окисленный)	0
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$	0.055
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$	0.041
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$	-0.011
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$	0

Видно, что Mn-, Co- и Ni-содержащие двойные перовскиты также обладают очень низкими значениями индекса кислородной нестехиометрии  $\delta$ . Небольшой избыток решеточного кислорода, обнаруженный у  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  авторы [51] связывают с наличием примесей оксида кобальта в синтезированном образце. Интересно отметить, что в противоположность Fe-, Mg-, Mn-, Co- и Ni-замещенным молибдатам, оксид  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  представляется существенно нестехиометричным. Так, авторы [52] провели нейтронографические исследования твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  и показали, что с увеличением концентрации хрома  $\delta$  может достигать значений 0.5 – 0.6, что соответствует почти 10 ат. % в пересчете на кислородную подрешетку. Однако данный результат не был подкреплён высокотемпературными измерениями, а недавно опубликованные исследования показали недостаточно высокую точность нейтронографии как метода определения заселенности кислородных позиций в нестехиометричных сложных оксидах [53].

На текущий момент теоретические представления о возникновении кислородной нестехиометрии в молибдатах базируются на квазихимической теории точечных дефектов. Наиболее подробная модель, количественно описывающая экспериментальные данные, предложена в работе [54]. Рассмотрим её более детально. Подобно другим моделям дефектообразования она сформулирована в рамках номенклатуры Крёгера-Винка [55]. В качестве кристалла сравнения принят бездефектный сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , полностью комплектный по кислороду, где металл М находится в формальной степени окисления 2+, а

молибден обладает степенью окисления 6+. Соответственно, постулировалось существование четырех неэквивалентных регулярных узлов –  $\text{Sr}_{\text{Sr}}^{\times}$ ,  $\text{M}_{\text{M}}^{\times}$ ,  $\text{Mo}_{\text{Mo}}^{\times}$  и  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ . Далее предполагалось, что в каждой из подрешеток могут возникать атомарные дефекты, включая локализованные электронные возбуждения  $\text{M}_{\text{M}}^{\bullet}$  и  $\text{Mo}'_{\text{Mo}}$ , антисайт (АС) дефекты  $\text{Mo}_{\text{M}}^{\bullet\bullet\bullet}$  и  $\text{M}'_{\text{Mo}}$ , а также вакансии кислорода  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Равновесие между указанными квазичастицами и регулярными узлами моделировали при помощи следующих реакций дефектообразования:



где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$  обозначают константы равновесия реакций (1.4.1) – (1.4.4), а квадратные скобки – равновесную мольную концентрацию, соответственно. Кроме того, авторы [54] учли наличие примеси молибдата стронция  $\text{SrMoO}_4$  путем введения в условие электронейтральности *a priori* неизвестных концентраций вакансий стронция  $\text{V}_{\text{Sr}}^{\bullet\bullet}$  и молибдена  $\text{V}_{\text{Mo}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ . Решая полученную систему уравнений с учетом ограничений, накладываемых балансом узлов, авторы смогли вывести общее выражение, связывающее кислородную нестехиометрию молибдатов с внешними условиями [54]. Результаты верификации предложенной модели для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  представлены на рисунке 1.4.2.

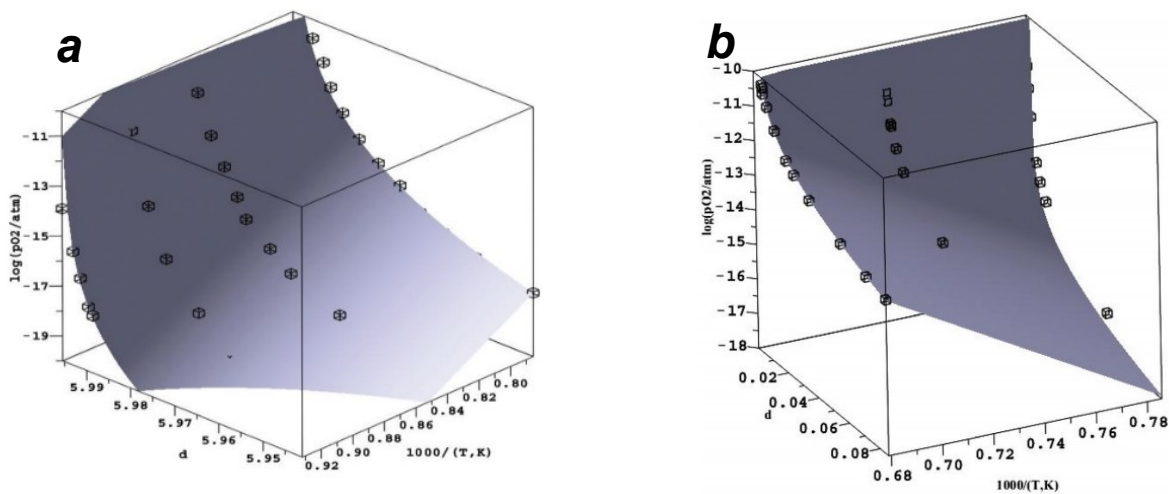


Рисунок 1.4.2 – Результаты моделирования дефектной структуры оксидов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  (a) и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (b) [54]. Точками показаны экспериментальные данные, поверхностью – расчеты



Следует отметить, что авторы [54] также приняли во внимание высокую стабильность ионов  $Mg^{2+}$  в  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  к восстановлению путем исключения реакций (1.4.2) – (1.4.4) из рассмотрения. Факторы сходимости математической модели и экспериментальных точек ( $R^2$ ) показали, что предложенные уравнения адекватно описывают массивы данных по кислородной нестехиометрии для рассматриваемых сложных оксидов. Рассчитанные термодинамические параметры реакций дефектообразования – энтальпии и логарифмы предэкспонент  $K_i^0$  (таблица 1.4.2) были использованы для моделирования химического расширения ферромолибдата стронция  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ . При этом значения термодинамических функций реакции возникновения антисайт дефектов (1.4.4) были взяты из работы [40]. Было показано, что теоретические предсказания удовлетворительно воспроизводят экспериментальные зависимости.

Таблица 1.4.2 – Рассчитанные термодинамические параметры реакций дефектообразования сложных оксидов  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  [54]

Сложный оксид	Реакция	$\Delta H_i^0$ , кДж/моль	$\ln K_i^0$	$W_{SrMoO_4}$ , масс. %	$R^2$
$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$	1.4.2	$391.8 \pm 1$	$12.8 \pm 1$	0.027	0.99
	1.4.3	$0 \pm 1$	$0 \pm 1$		
	1.4.4	$296.6 \pm 16$ [40]	$19.5 \pm 1$ [40]		
$Sr_2MgMoO_{6-\delta}$	1.4.2	$365.7 \pm 1$	$5.64 \pm 1$	0.076	0.99

Как видно из представленных в таблице 1.4.2 данных, оба рассматриваемых молибдата обладают некоторым катионным дефицитом вследствие образования устойчивой фазы  $SrMoO_4$ . Стоит отметить, что весовой процент данной фазы ( $W$ ), определенный из фитинга изотермических зависимостей кислородной нестехиометрии от парциального давления, является незначительным, что не позволяет зафиксировать ее наличие дифракционными методами. Также весьма вероятно, что синтезированные в работах [44] и [48] сложные оксиды не обладают настолько высокой чистотой по катионному составу, чтобы однозначно соотносить наличие фазовых примесей и эффектов нестехиометрии. В свою очередь известно, что при малых вариациях содержания кислорода, химическая чистота синтезированного образца может очень сильно влиять на измеряемую величину  $\delta$  [56].

Представляет интерес сопоставление рассчитанных энтальпий реакций (1.4.1) – (1.4.4) и энергий образования кислородных вакансий, определенных из первопринципных расчетов электронной структуры. Так, в работе [50] были проведены подробные вычисления возможных конфигураций дефектов кислородной подрешетки методом теории функционала плотности (ТФП) в  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ . Было показано, что энергетические характеристики дефектообразования

существенным образом зависят от конкретной катионной координации дефекта, что не учитывалось в модели [54]. Поэтому, удивительно, что полученная в [50] энергия образования кислородных вакансий  $\sim 4.2$  эВ хорошо согласуется со значением 391 кДж/моль, приведенным в работе [54]. Кроме того, нулевая величина энтальпии реакции термической ионизации электронных носителей (1.4.3) согласуется с полуметаллическим типом проводимости в  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  [57]. С другой стороны, определенные в [54] значения энергетических характеристик образования антисайт дефектов  $\sim 300$  кДж/моль существенно расходятся с расчетными результатами [50,58]. Авторы [59] получили дополнительные подтверждения существования неэквивалентных кислородных позиций в структуре ферромolibдата, измеряя скорость выхода кислорода из решетки  $d\delta/dt$  при нагревании  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в восстановительной атмосфере. Соответствующие данные приведены на рисунке 1.4.3.

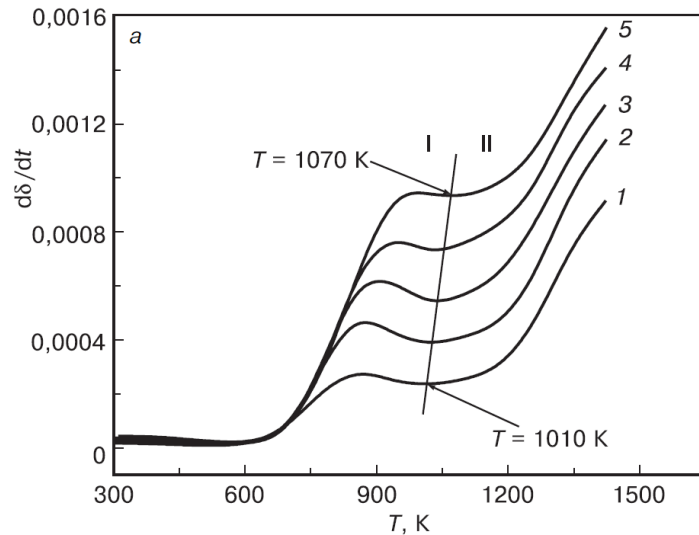


Рисунок 1.4.3 – Зависимость скорости десорбции кислорода  $d\delta/dt$  из оксида  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  от температуры и скорости нагрева (градус/мин): 1 – 3, 2 – 5, 3 – 7, 4 – 9, 5 – 11 [59]

Видно, что скорость изменения кислородной нестехиометрии при высокотемпературном восстановлении делится на две хорошо различимые стадии. Авторы [59] предположили, что сначала (стадия I) идет выход кислорода из неэквивалентных позиций, а затем (стадия II) происходит взаимодействие между образовавшимися вакансиями, которое сопровождается эффектами упорядочения в В-подрешетке и смене доминирующей реакции дефектообразования.

Таким образом, на текущий момент данные о кислородной нестехиометрии исследуемых молибдатов и их теоретическая интерпретация являются неполными и в некоторой степени противоречивыми, что вызывает дополнительный интерес к обозначенной проблеме взаимосвязи дефектной и кристаллической структуры двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ .

### 1.5 Транспортные свойства и электронная структура молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$

Особенности химического строения и кристаллической архитектуры сложнооксидных соединений существенно влияют на их электронную зонную структуру. В свою очередь, положение зон на энергетической шкале, а также спиновая поляризация электронов, формирующая магнитную структуру вещества, непосредственно обуславливают электротранспортные свойства кристаллических тел. Поэтому корректные представления о характере и расположении энергетических зон важны для понимания физико-химических свойств исследуемых молибдатов.

Рассмотрим имеющиеся экспериментальные сведения об электронной структуре и транспортных свойствах исследуемых соединений в низко- и среднетемпературной области. Большинство авторов сходится во мнении [28,57,58,60-63], что ключевую роль в процессах электропереноса играют атомные цепочки  $-\text{Mo}-\text{O}-\text{M}-$  или  $-\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-$  в кристаллической структуре оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Всеобщий консенсус состоит в том, что определяющее влияние на проводимость  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  оказывают электронные состояния ионов молибдена, тогда как представления о роли переходного металла М зачастую противоречивы [64-67]. Чтобы понять, насколько существенный вклад в электронный транспорт вносят энергетические состояния различных элементов, проанализируем в качестве примера опубликованные данные для кубического молибдата стронция. Так, известно, что простой перовскит  $\text{SrMoO}_3$  является Паули парамагнитным (ПМ) металлом с очень высокими значениями проводимости (до 10 кСм/см) [60]. Металлический характер электропроводности в  $\text{SrMoO}_3$  подтверждается экспериментальными и теоретическими изысканиями [60,61]. Полагают, что столь высокие характеристики электропереноса в молибдате стронция обусловлены значительным перекрытием 4d-орбиталей молибдена с 2p-орбиталями кислорода в перовскитной структуре, что создает зону проводимости с высокой плотностью электронных состояний на уровне Ферми. В свою очередь, оксиды  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  обладают существенно разной зонной структурой в зависимости от природы переходного металла М. Так, Ti- и V-содержащие двойные перовскиты также являются Паули парамагнитными проводниками с высокими значениями металлоподобной проводимости (до 1000 См/см), в том числе, и при повышенных температурах [30,68,69]. При этом установлено, что оксид  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  являются ферромагнетиком с достаточно низкой проводимостью полупроводникового типа [70]. В то же время, ферромolibдат  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  представляет собой ферромагнитный (ФМ) полуметалл с высокой степенью спиновой поляризации даже при комнатной температуре [43,57]. Наконец, двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  ведут себя как антиферромагнитные (АФМ) полупроводники с очень низкой проводимостью и большими значениями энергий активации [70-73]. Следует отметить, что

электротранспортные свойства оксида  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$  не исследовались в связи с трудностями его получения. Однако измеренные спектры оптического поглощения и температурные зависимости намагниченности показывают, что это соединение также является антиферромагнитным полупроводником [31]. Наконец, молибдат  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  обладает шириной запрещенной зоны  $E_g$  около 2.7 эВ и проявляет выраженные диамагнитные (ДМ) и диэлектрические свойства [74,75]. Обобщенные результаты разных авторов по системе  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  представлены в таблице 1.5.1.

Таблица 1.5.1 – Экспериментальные данные по электронным и магнитным свойствам молибдатов со структурой перовскита и двойного перовскита

Состав	Ширина запрещенной щели $E_g$ , эВ	Магнитная структура	Тип проводимости
$\text{SrMoO}_3$	0.0 [60]	Паули Парамагнетик (ПМ) [28]	Металл [60]
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	2.7 [75]	Диамагнетик (ДМ)	Изолятор [74]
$\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$	0.0 [30]	Паули Парамагнетик (ПМ) [30]	Металл [30]
$\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$	0.0 [39]	Паули Парамагнетик (ПМ) [39]	Металл [39]
$\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$	0.0 – 0.1 [70]	Ферромагнетик (ФМ) [32]	Полупроводник [70]
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	0.5 [78]	Антиферромагнетик (АФМ) [76]	Полупроводник [70]
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	0.0 [57]	Ферромагнетик (ФМ) [57]	Полуметалл [57]
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$	–	Антиферромагнетик (АФМ) [72]	Полупроводник [70]
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	2.1 [77]	Антиферромагнетик (АФМ) [71]	Полупроводник [73]
$\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$	1.76 [31]	Антиферромагнетик (АФМ) [31]	Полупроводник [31]

Таким образом, наблюдается очень немонотонное изменение проводящих и магнитных свойств в ряду элементов  $M = \text{Mg} \rightarrow \text{Cu}$ . По-видимому, это связано с индивидуальными особенностями электронного строения каждого 3d-иона, замещающего молибден в кристаллической решетке перовскита  $\text{SrMoO}_3$ . Как результат, зонные структуры данных соединений сильно отличаются друг от друга, что приводит к широкому разнообразию наблюдаемых свойств.

Представляет определенный интерес проанализировать существующие теоретические представления о характере и положении электронных зон в  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Ввиду большого числа опубликованных работ, исчерпывающий анализ всех моделей и расчетных результатов невозможен. Тем не менее необходимо отметить существенные противоречия, возникающие у разных авторов касательно теоретической интерпретации электронной и магнитной структуры сложноокисдных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Так, авторы [79] рассчитали полные (ПЭС) и парциальные (ППЭС) плотности электронных состояний для бездефектных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ ,

$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  с кубической решеткой двойного перовскита. Результаты расчетов представлены на рисунке 1.5.1. Легко видеть, что все рассматриваемые оксиды являются широкозонными полупроводниками, упорядоченными антиферромагнитно. При этом вне зависимости от природы замещающего элемента М зона проводимости в  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  формируется гибридными 4d-состояниями молибдена, тогда как валентная зона образуется преимущественно из орбиталей переходного металла и кислорода (или только кислорода в случае  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ ).

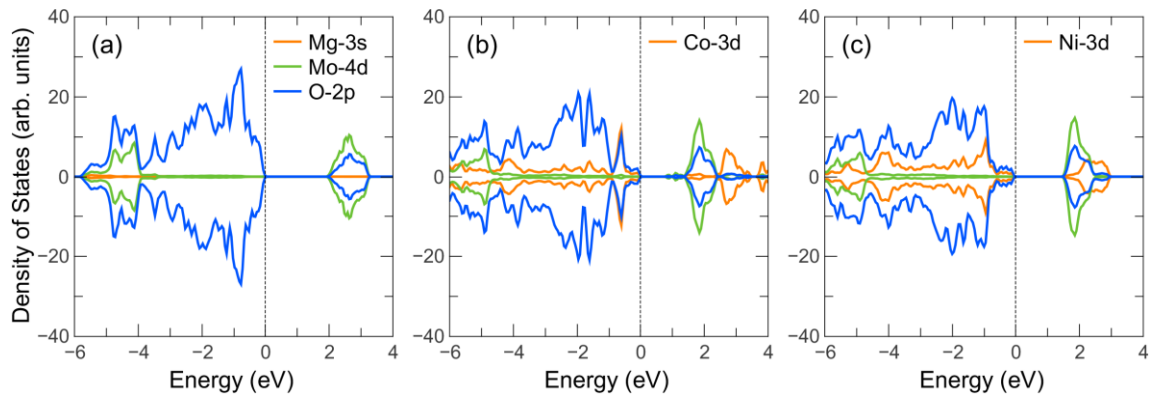


Рисунок 1.5.1 – Полные и парциальные плотности электронных состояний сложнооксидных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  (a),  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  (b) и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  (c) при 0 К [79]

Совершенно иная картина распределения электронной плотности в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  получена в работе [65]. Так, согласно результатам авторов [65], рассмотренные ранее молибдаты являются узкозонными ферромагнитными полуметаллами, как показано на рисунке 1.5.2.

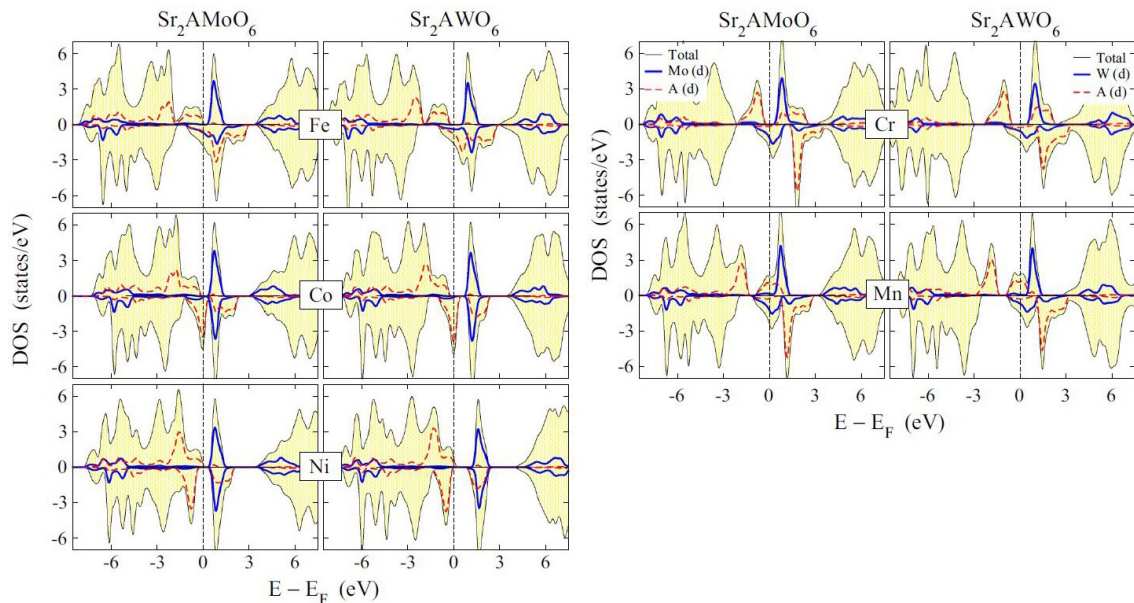


Рисунок 1.5.2 – Спектры ПЭС сложнооксидных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{AMoO}_6$ , и  $\text{Sr}_2\text{AWoO}_6$ , где  $A = \text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  при 0 К [65]. Парциальные вклады от атомов  $\text{Mo}/\text{W}$  показаны сплошной синей линией, вклад от элементов  $A$  – красным пунктиром

При этом Mn-содержащий оксид  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  в расчетах авторов [65] получился металлом, хотя эксперименты указывают на наличие в нем небольшой запрещенной щели (см. таблицу 1.5.1). Кроме того, в рамках работы [65] 3d-состояния кобальта, никеля, марганца и железа вносят существенный вклад не только в валентную зону, но также и в зону проводимости, что противоречит результатам исследования [79].

Влияние атомарных дефектов на зонную структуру исследовалось в работах [50,58,80]. Авторы [80] рассчитали электронную структуру двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  с различными концентрациями кислородных вакансий и антисайт дефектов. Было показано, что удаление кислорода из решетки даже в значительных количествах не приводит к существенной перестройке энергетических зон, рисунок 1.5.3.

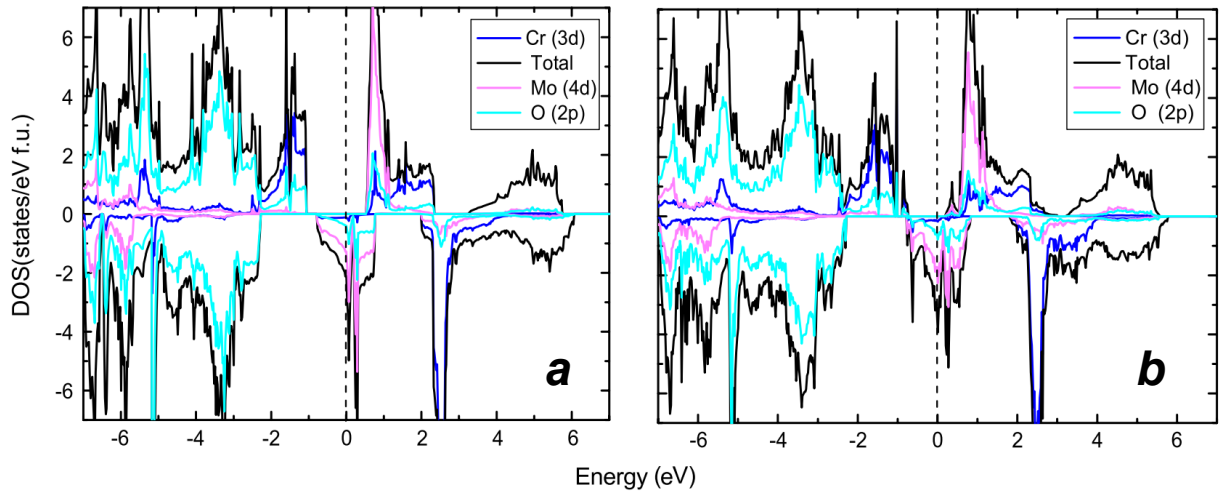


Рисунок 1.5.3 – Полные и парциальные плотности электронных состояний бездефектного молибдата  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  (a) и  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  с концентрацией кислородных вакансий 8.3 ат. % (b) [80]

Полученные спектры также частично совпадают с данными работы [65], приведенными ранее на рисунке 1.5.2. В обоих случаях рассматриваемый двойной перовскит получился полуметаллом, что входит в противоречие с температурным ходом проводимости  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  [70], указывающим на преимущественно полупроводниковый характер электронного транспорта. Ввиду обозначенных затруднений авторы [80] также промоделировали возникновение антисайт дефектов в хром-содержащем молибдате. Было показано, что обмен местами катионов молибдена и хрома вносит существенные искажения в зонную структуру. Кроме того, удалось воспроизвести экспериментально наблюдаемый магнитный момент насыщения  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  при низких температурах [52]. Тем не менее, характерные особенности электротранспортных свойств  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  в рамках использованной методологии воспроизвести не получилось.

Следует отметить, что в отличие от остальных молибдатов, зонная структура оксида  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  исследована очень хорошо. Так, подробно изучено влияние дефектов анионных и катионных подрешеток на плотности электронных состояний [50,58,81,82], успешно предсказаны полуметаллические свойства рассматриваемого двойного перовскита, а также термодинамические и транспортные характеристики [58,82]. В противоположность этому, электронное строение оксидов  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  практически не исследовано. В работе [83] установлено, что V-содержащий молибдат является ферромагнитным металлом, причем зона проводимости формируется гибридованными состояниями ванадия и молибдена. Однако сведения о влиянии различных дефектов на положение зон в энергетическом спектре электронных состояний  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  в литературе отсутствуют. Аналогичная ситуация обстоит с оксидом  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  – его зонная структура изучена теоретически только в одной работе [67], где показано, что Ti-содержащий двойной перовскит является полуметаллом с очень широкой запрещенной зоной для электронов с отрицательной проекцией спина. Таким образом, к настоящему моменту представления об особенностях магнитной и электронной структуры молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  являются далеко неполными, а существующие точки зрения нередко входят в противоречие друг с другом.

Как было показано ранее, нагревание сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  в восстановительной атмосфере приводит к существенной перестройке их дефектной структуры и, как следствие, может сильно повлиять на соответствующие электротранспортные свойства. На рисунке 1.5.4 представлены результаты измерения общей проводимости  $\sigma$  и коэффициента Зеебека молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$  в аргоноводородной атмосфере [36].

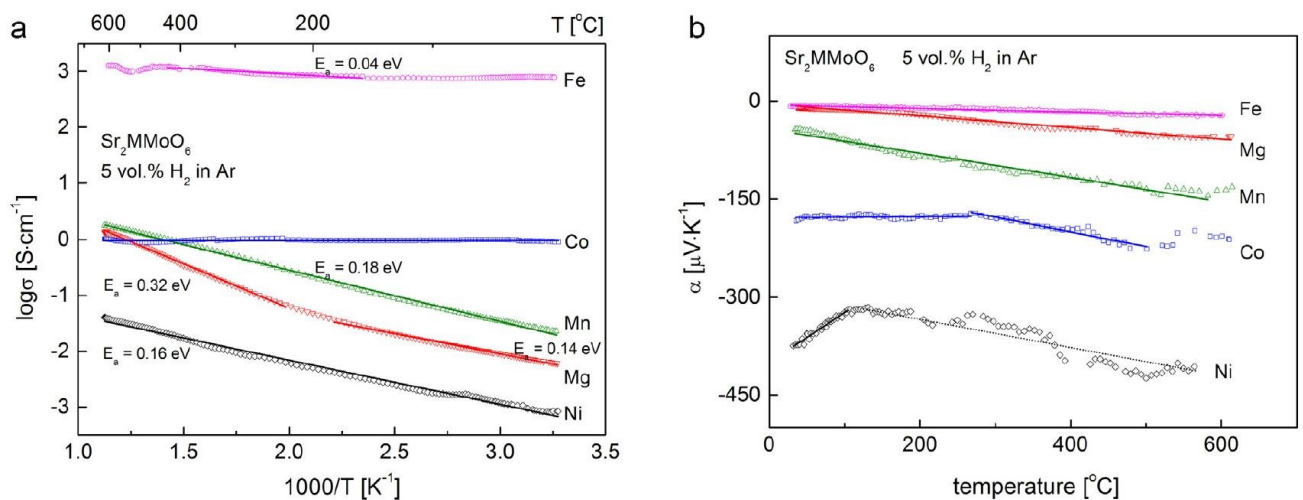


Рисунок 1.5.4 – Температурные зависимости общей проводимости (a) и коэффициента Зеебека (b) для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , полученные в аргоноводородной атмосфере [36]



Как можно видеть из представленных данных, оксиды  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  обладают выраженным полупроводниковым типом электропроводности с характерной энергией активации 0.2 – 0.3 эВ, тогда как Co- и Fe-содержащие молибдаты проявляют металлоподобные свойства. Полученный результат находится в разумном согласии с данными других авторов [70]. Весьма интересным представляется тот факт, что восстановительная атмосфера не изменяет характера проводимости магний- и никель-содержащих двойных перовскитов, однако существенно снижает значения характерных энергий активации: с  $\sim 1.1$  до  $\sim 0.2$  эВ [73,74]. При этом соответствующие изменения коэффициентов Зеебека не коррелируют с температурными зависимостями проводимости. Особенно ярко контрастирует близость значений  $\sigma$  для  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и огромная разница между их термоэлектрическими свойствами. Вероятно, данное различие является следствием фазовой нестабильности  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  в восстановительных атмосферах [45].

Электропроводящие свойства оксидов  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  исследовались в работах [30,68]. В согласии с теоретическими предсказаниями и результатами магнитных измерений полученные зависимости носят выраженный металлический характер, рисунок 1.5.5.

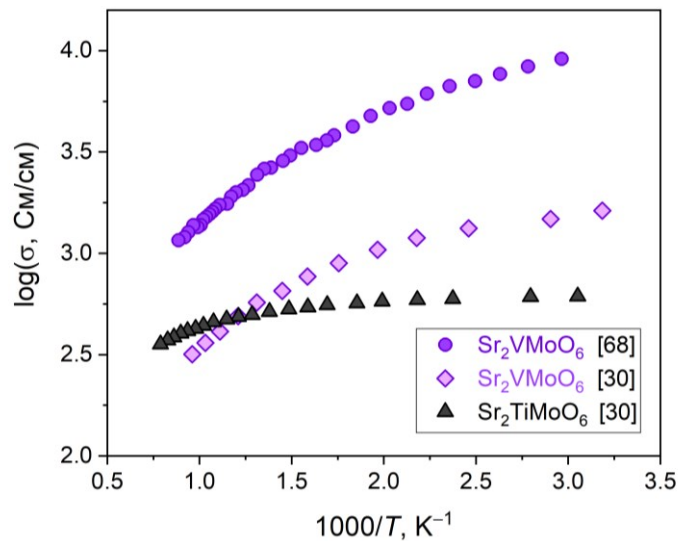


Рисунок 1.5.5 – Изменения общей электропроводности молибдатов  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  при охлаждении в аргоноводородной атмосфере по данным различных авторов [30,68]

Обращает на себя внимание существенный разброс численных значений проводимости для  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  [30,68]. По-видимому, это связано с трудностями при спекании образцов в восстановительных атмосферах. Вероятно, по этой причине  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  обладает более низкой величиной  $\sigma$  [69]. К сожалению, электронный транспорт оксида  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  в анодных условиях СТ ТОТЭ изучали только в одной работе [84], где было получено значение  $\sigma = 2.54$  См/см при 1073 К в атмосфере  $\text{H}_2$ . Наиболее полное сопоставление всех известных экспериментальных



результатов по проводящим свойствам для системы  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  в идентичных внешних условиях (атмосфера водорода, температура 1073 К) приведено в работе [68]; соответствующие данные с учетом погрешностей показаны на рисунке 1.5.6.

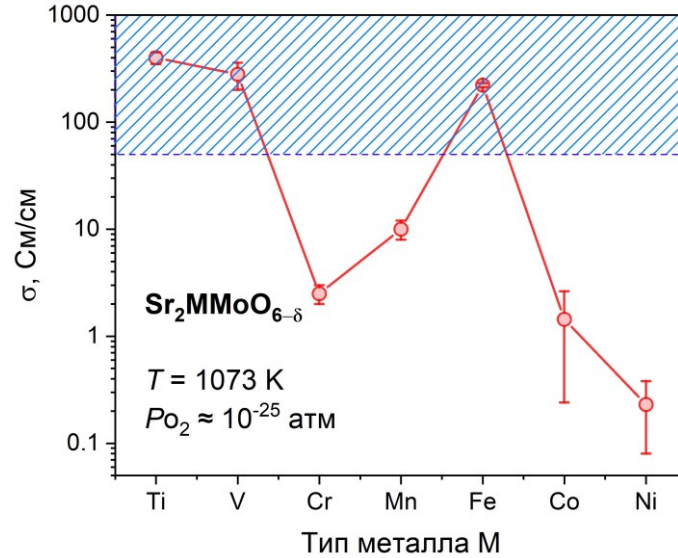


Рисунок 1.5.6 – Зависимость общей высокотемпературной проводимости молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в сильно-восстановительной атмосфере от природы переходного металла М (соответствующие температура и парциальное давление кислорода указаны на рисунке) [68]. Линии приведены для удобства восприятия. Закрашенная область соответствует диапазону значений электропроводности, требуемых для материалов топливных электродов СТ ТОТЭ [11]

Видно, что, как и в случае других свойств двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , наблюдается резкая немонотонность изменения проводимости в ряду переходных металлов  $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$ . Отдельно стоит отметить выпадение Cr-, Co-, Mn- и Ni-содержащих составов из области благоприятных значений  $\sigma$  для практических приложений [11]. Точно также вызывает недоумение аномальное возрастание электропроводности для ферромолибдата  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . На текущий момент не существует удовлетворительных объяснений совокупности наблюдаемых изменений. Более того, подобный вопрос в предложенной формулировке даже не ставился в научной периодике. В связи с этими обстоятельствами, а также учитывая неполноту и противоречивость сведений об электронной, кристаллической и дефектной структуре сложнооксидных молибдатов стронция, дополнительные экспериментальные и теоретические исследования оксидов серии  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  представляют значительный фундаментальный и практический интерес.

Следует отдельно подчеркнуть, что в отличие от достаточно подробно изученной электронной компоненты проводимости  $\sigma_e$ , достоверные экспериментальные сведения о параметрах ионного переноса в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в литературе отсутствуют. Вероятно, это связано с очень низким вкладом ионной компоненты  $\sigma_{ion}$  в общую проводимость, что ранее уже

отмечалось в научной периодике [85]. Предполагается, что, как и в случае других перовскитоподобных оксидов, ионный транспорт в исследуемых соединениях осуществляется по вакансионному механизму, что связано, прежде всего, с плотноупакованным характером кристаллической решетки перовскита [18]. Существующие теоретические оценки барьеров ионной миграции, полученные из первых принципов для ряда молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  ( $M = Mg, Cr, Co$  и  $Ni$ ), приведены в работе [79]. Было показано, что в упорядоченной структуре  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  энергетические затраты на перескок ионов кислорода вблизи 3d-металла  $M$  очень высоки: соответствующие значения энергетических барьеров  $\Delta E$  лежат в диапазоне 1.3 – 1.9 эВ. При этом установлено, что процессы анионного переноса вблизи атомов молибдена требуют намного меньше энергии – всего около 0.4 эВ. Необходимо отметить, что профили потенциальных барьеров также сильно отличаются в зависимости от природы химического элемента, формирующего переходный комплекс с мигрирующим ионом кислорода. Соответствующие результаты для  $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$  представлены в качестве примера на рисунке 1.5.7.

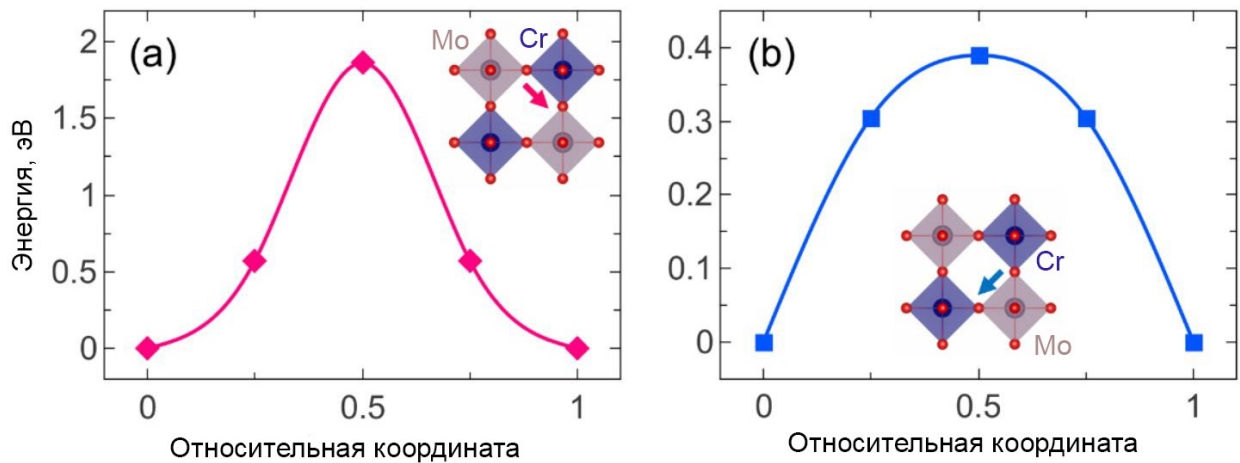


Рисунок 1.5.7 – Энергетические барьеры анионной миграции вблизи атома хрома (а) и атома молибдена (б) в молибдате  $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$ , рассчитанные с помощью метода ГФП [79]. Точками показаны результаты вычислений, линии приведены для удобства восприятия. Схематическое изображение маршрута миграции и соответствующие структурные единицы также показаны на рисунке

Вероятно, обнаруженная авторами [79] особенность связана с меньшим эффективным радиусом катионов молибдена. Тем не менее, полученные значения  $\Delta E$  для всех исследованных в работе [79] составов существенно превышают характерные энергии активации ионной проводимости используемых на практике электродных материалов СТ ТОТЭ [86]. Поэтому, представляется актуальным дальнейший поиск новых молибдатов с улучшенными параметрами ионного транспорта.

### 1.6 Влияние катионного замещения на свойства оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$

Одним из основных методов модификации функциональных свойств кристаллических веществ является варьирование их химического состава путем замещения матричных катионов различными элементами. В случае перовскитоподобных материалов использование подобной методики особенно актуально благодаря ранее упомянутой высокой изоморфной емкости решетки перовскита. Молибдаты  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  здесь не являются исключением. В литературе представлены десятки работ [12, 30, 31, 35, 43, 47, 52, 68, 78, 87-94], где исследованы самые разные катионные замещения – по А-подрешетке [43, 68, 93, 94], а также по В- и В'-подрешеткам в позиции металла М [35, 47, 52, 87-89] или молибдена [30, 90-92]. Как правило, степень допирования и выбор замещающего элемента осуществляется исключительно из эвристических соображений. Более того, основной фокус таких исследований зачастую направлен на анализ прикладных свойств получаемых материалов – поляризационных сопротивлений, термического расширения и других важных электродных характеристик [12]. В качестве примера в таблице 1.6.1 приведены сведения о некотором количестве синтезированных молибдатов, их структуре и функциональных свойствах.

Таблица 1.6.1 – Сопоставление структуры, состава и электротранспортных свойств различных молибден-содержащих электродных материалов. В скобках представлены значения температуры, при которых проводились измерения

Состав	Симметрия структуры	Концентрация, x	Проводимость в атмосфере $H_2$ , См/см
$SrTi_{0.5}Ni_{0.25}Mo_{0.25}O_3$ [30]	$I4/m$	–	–
$Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ [87]	$I4/m$	$0 \leq x \leq 0.9$	0.2 – 1.0 (1073 K)
$Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$ [88]	$I4/m$	$x = 0.3$	0.29 (1073 K)
$Sr_2Ni_{1-x}Zn_xMoO_6$ [89]	$I4/m$	$0 \leq x \leq 1$	–
$Sr_2MgMo_{1-x}Co_xO_6$ [90]	$P-1$	$x = 0.1$	0.8 (1073 K)
$Sr_2MgMo_{1-x}Mn_xO_6$ [90]	$P-1$	$x = 0.1$	0.25 (1073 K)
$Sr_2FeMo_{1-x}Nb_xO_6$ [91]	$I4/m$	$0 \leq x \leq 1$	0.1 – 5 (1073 K)
$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ [92]	$Pm-3m$	–	~10 (1073 K)
$Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_6$ [93]	$I4/mmm$	$0.1 \leq x \leq 0.3$	40 – 60 (1073 K)
$Sr_{2-x}La_xFeMoO_6$ [93]	$I4/mmm$	$0.1 \leq x \leq 0.2$	~17 (1073 K)
$Sr_{2-x}Ca_xMgMoO_6$ [94]	$I4/m$	$0 \leq x \leq 0.5$	1.6 – 25 (1073 K)
$Sr_{2-x}Ba_xMnMoO_6$ [43]	$Fm-3m$	$0.5 \leq x \leq 2$	0.2 – 1.2 (873 K)

Как можно видеть, предложенные стратегии допирования оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  зачастую не приводят к заметной интенсификации их функциональных характеристик. Так, в работе [43] были исследованы твердые растворы  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$  и  $2$ . Было показано, что с ростом концентрации бария в решетке проводимость результирующих твердых растворов уменьшается, рисунок 1.6.1.

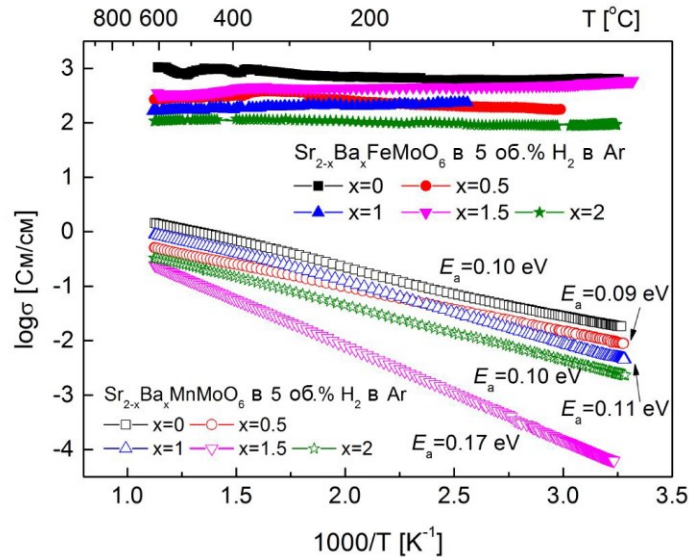


Рисунок 1.6.1 – Температурные зависимости проводимости для твердых растворов  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mn, Fe}$ , снятые в восстановительной среде [43]

Следует отметить, что обнаруженные зависимости частично коррелируют с наблюдаемым ростом размеров элементарной ячейки при замещении исходных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  ионами бария [43]. Вероятно, увеличение длины межатомных связей приводит к ослаблению перекрытия орбиталей молибдена и кислорода, и, как следствие, ухудшению транспортных характеристик конечного материала. Тем не менее, существуют исследования, показывающие позитивное влияние катионного замещения по А-подрешетке на проводящие свойства молибдатов. В частности, в работе [94] показано, что замещение стронция на кальций в оксиде  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  приводит к формированию семейства твердых растворов  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$  с повышенной проводимостью. Так, электропроводность двойного перовскита  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MgMoO}_{6-\delta}$  в атмосфере газообразного водорода увеличивается практически на порядок относительно исходного  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [94]. Кроме того, полученные зависимости  $\sigma = f(T)$  показывают, что с ростом концентрации кальция в решетке происходит переход от полупроводникового к металлоподобному типу проводимости, рисунок 1.6.2.

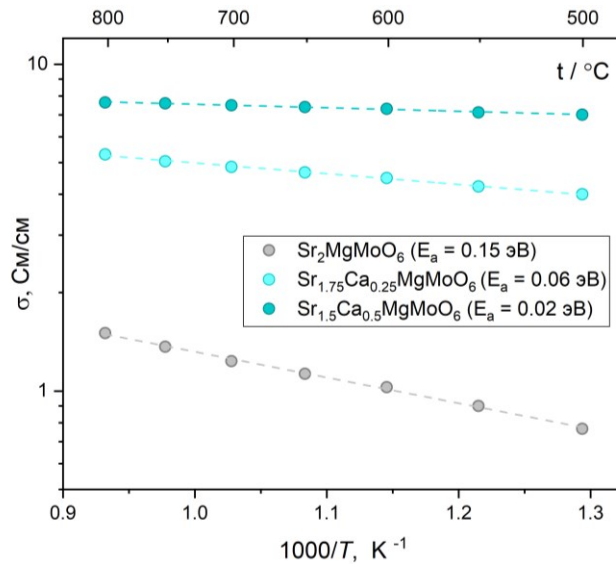


Рисунок 1.6.2 – Температурные зависимости проводимости молибдатов  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , снятые в восстановительной среде [94]. Линии проведены для удобства восприятия

Можно предположить, что введение кальция позволяет уменьшить энергию образования кислородных вакансий в структуре, что, в свою очередь, будет приводить к выраженной металлизации оксида при его восстановлении в атмосфере водорода. Данная гипотеза была дополнительно подтверждена магнитными измерениями [94]. Таким образом, избирательное замещение по А-подрешетке позволяет ограниченно варьировать целевые свойства рассматриваемых двойных перовскитов.

Как показали многочисленные исследования, допирование оксида  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  ионами никеля по В-подрешетке является перспективным способом улучшения его анодных свойств [12, 35, 87, 88]. Наиболее подробно транспортные характеристики  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  в атмосфере водорода были изучены в [87]; соответствующие результаты представлены на рисунке 1.6.3.

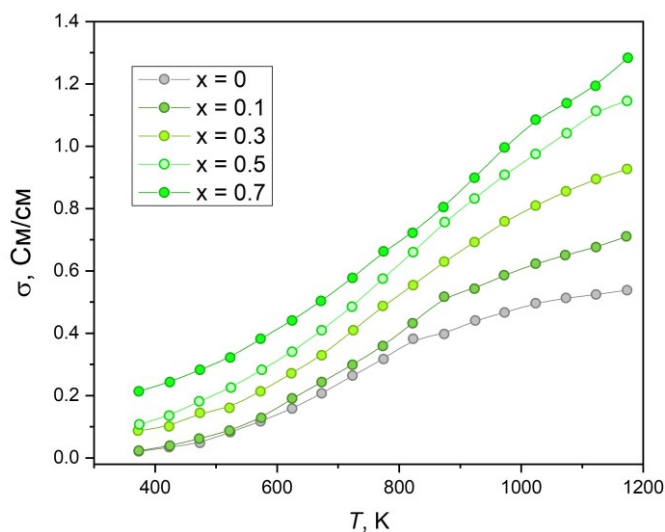


Рисунок 1.6.3 – Температурные зависимости проводимости оксидов  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ , снятые в восстановительной среде [87]. Линии проведены для удобства восприятия

Как можно видеть, с ростом количества допанта в решетке проводимость соединений  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  монотонно увеличивается. При этом во всем исследованном диапазоне концентраций характер электронного транспорта остается полупроводниковым – соответствующие энергии активации составляют  $0.2 \pm 0.03$  эВ. Авторы [87] предложили объяснение обнаруженному тренду, используя в качестве аргументов результаты расчетов методом ТФП. Так, было показано, что при замещении магния на никель в энергетическом спектре вблизи уровня Ферми образуется конечная плотность электронных состояний, благодаря чему итоговый материал превращается из полупроводника в полуметалл, рисунок 1.6.4.

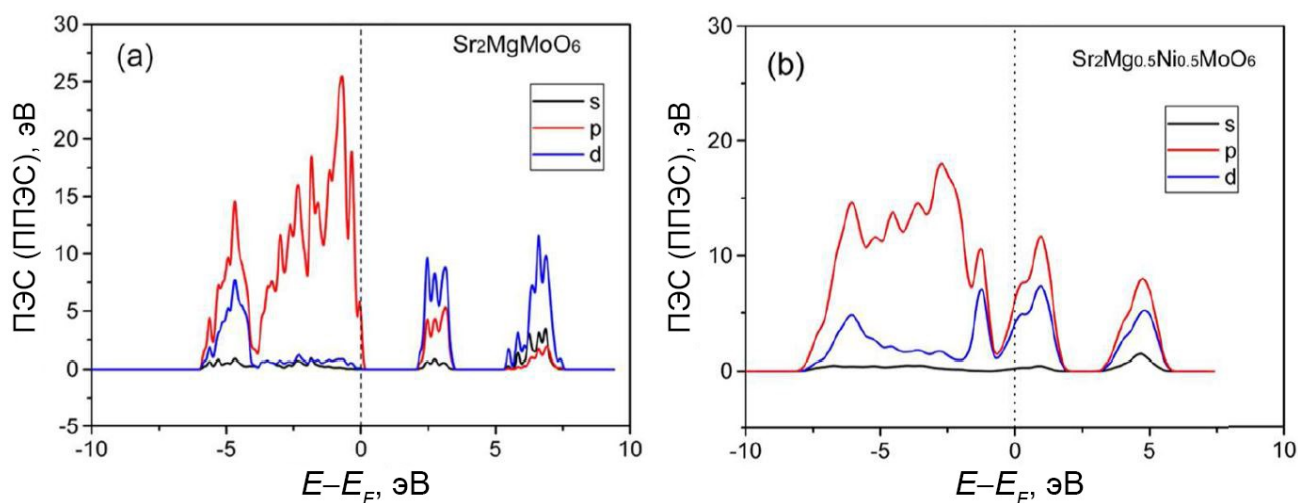


Рисунок 1.6.4 – Рассчитанные полные и парциальные плотности электронных состояний для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  (a) и  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  (b) [87]. Положение уровня Ферми обозначено вертикальной пунктирной линией

Следует отметить, что подобная интерпретация противоречит экспериментальным данным, полученным в этой же работе. Действительно, если бы наблюдался переход “изолятор-металл”, как это происходит в случае  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , были бы видны изменения эффективной энергии активации проводимости. Вероятно, несогласованность результатов может быть обусловлена использованием неточного функционала при проведении первопринципных расчетов [87].

В целом необходимо подчеркнуть, что исследования катионного замещения молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  носят выборочный характер и, зачастую, не позволяют обнаружить состав с улучшенными свойствами. В частности, не удается решить проблему создания электродного материала с высоким уровнем как ионной, так и электронной проводимости, из-за чего функциональные характеристики синтезируемых соединений зачастую уступают традиционным Ni-YSZ анодам СТ ТОТЭ [11, 12]. Поэтому, формулировка и обоснование принципов создания новых молибден-содержащих двойных перовскитов для высокотемпературных электрохимических приложений является актуальной научной задачей.

## Глава 2. Постановка цели и задач исследования

Проведенный анализ литературы показал, что несмотря на значительный объем экспериментальных и теоретических исследований, многие особенности физико-химических свойств молибден-содержащих сложных оксидов со структурой двойного перовскита не имеют достаточно полного объяснения. Кроме того, некоторые важные характеристики рассматриваемых соединений на текущий момент просто неизвестны. Так, отсутствуют экспериментальные данные по границам термодинамической стабильности многих молибдатов, их кислородной нестехиометрии в анодных условиях СТ ТОТЭ, зонной и дефектной структуре, а также кислород-ионной проводимости. Наиболее существенным представляется отсутствие единого мнения о природе и механизмах высокотемпературной электронной проводимости производных  $\text{SrMoO}_3$ , замещенных различными переходными 3d-металлами. Соответствующее влияние дефектов кристаллической решетки также изучено недостаточно. Как результат, целенаправленная модификация свойств молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  со структурой двойного перовскита затруднена и большинство исследований в этой области выполнены из эвристических соображений. В связи с неполнотой и противоречивостью существующих представлений настоящая работа была направлена на изучение и интерпретацию структурных, термодинамических и электронных свойств перовскитоподобных сложнооксидных соединений  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  и  $\text{Cu}$  с целью разработки рациональных методов улучшения высокотемпературных физико-химических характеристик указанных материалов. Поставленная цель достигалась решением ряда конкретных теоретических и экспериментальных задач, включающих:

- Моделирование кристаллической, магнитной и электронной структур бездефектных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  методами теории функционала электронной плотности;
- Вычисление энергетических характеристик образования атомарных дефектов в кристаллической решетке  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в зависимости от катионного состава;
- Установление характера влияния дефектов на электронную и кристаллическую структуру двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ;
- Экспериментальное определение содержания кислорода и границ термодинамической стабильности молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ ;
- Разработка модели дефектной структуры оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , расчёт с её помощью кислородной нестехиометрии  $\delta$  в восстановительных условиях при повышенной температуре;

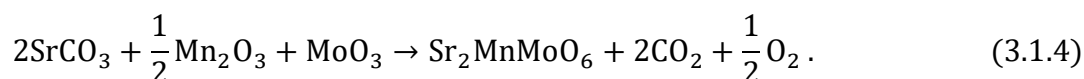
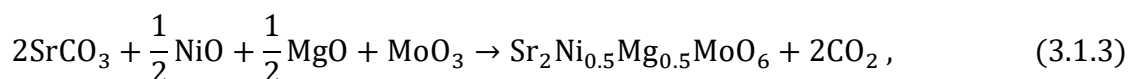
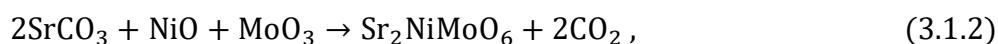
- Совместный анализ данных по дефектной структуре и электропроводности молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Установление механизма наблюдаемых изменений электротранспортных свойств в ряду  $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$ ;
- Расчёты энергетических барьеров кислород-ионной миграции в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Формулировка модели ионной проводимости в данных соединениях с учетом особенностей их дефектной структуры;
- Определение влияния допирования и деформаций кристаллической решетки на параметры электронной структуры и функциональные свойства соединений из серии  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ;
- Формулировка принципов дизайна новых соединений с улучшенными свойствами. Разработка и исследование конкретного электродного материала на основе развитой методологии и обоснование перспективности его применения в качестве анода СТ ТОТЭ.



### Глава 3. Экспериментальные и теоретические методы

#### 3.1 Синтез сложнооксидных молибдатов стронция

Все исследованные образцы были синтезированы стандартным глицерин-нитратным методом [12,95]. В качестве исходных реагентов брали металлический кобальт Co, оксиды марганца ( $Mn_2O_3$ ), никеля (NiO), магния (MgO), молибдена ( $MoO_3$ ), карбонат стронция ( $SrCO_3$ ), а также концентрированную азотную кислоту, водный раствор аммиака (аммиачную воду) и глицерин. Чистота использованных реактивов составляла не менее 99,9 масс. % по основному компоненту. Требуемые навески исходных веществ были рассчитаны в соответствии с реакциями:



Необходимые количества  $SrCO_3$ , Co, NiO, MgO и  $Mn_2O_3$  для получения образцов  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ , соответственно, растворяли в 4.5 М азотной кислоте при нагревании, тогда как оксид  $MoO_3$  растворяли при комнатной температуре в аммиачной воде. Перед смешением растворов в каждый из них добавлялся глицерин для предотвращения выпадения осадков молибденовой кислоты  $H_2MoO_4$ . Далее, растворы упаривали до образования вязкого геля, который при дальнейшем нагревании подвергался пиролизу с образованием черного высокодисперсного порошка. Полученные продукты прокаливали при температуре 1173 К для удаления остатков органических веществ. Затем проводили спекание брикетированных образцов при температуре 1373 К в течение 10 часов. Финальные отжиги для образцов  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$  проводили в атмосфере воздуха и чистого водорода при температурах 1623 К и 1223 К, соответственно.

### 3.2 Метод порошковой рентгеновской дифракции

Для аттестации фазового состава синтезированных молибдатов и расчета параметров их кристаллической решетки использовали методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Известно, что дифракция монохроматического рентгеновского излучения на кристаллической решетке удовлетворяет условию Вульфа-Брэггов:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = g\lambda, \quad (3.2.1)$$

где  $d_{hkl}$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями с индексами Миллера  $h$ ,  $k$  и  $l$ ,  $\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция;  $g$  – порядок дифракционного максимума (как правило, равен 1);  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей, падающих на кристалл. Таким образом, при взаимодействии монохроматического рентгеновского излучения с порошкообразным кристаллическим материалом для каждого семейства кристаллографических плоскостей найдутся кристаллы, удовлетворяющие условию “отражения”. В таком случае под углом  $\theta$  будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет определяться значением  $d_{hkl}$ , а последнее – геометрией кристаллической решетки, что и является основой фазового анализа. В свою очередь, рентгеноструктурный анализ предполагает отнесение измеренных интенсивностей отражения рентгеновских лучей к внутренней структуре кристалла и характерному расположению атомов в элементарной ячейке исследуемого соединения.

Съемку дифрактограмм серии оксидов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , где  $M = Mn, Co, Ni$  и  $Ni_{0.5}Mg_{0.5}$  проводили при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu 7000 в интервале углов  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  с использованием  $Cu-K\alpha$  излучения. Идентификацию фазового состава полученных оксидов проводили с помощью программы STOE Win XPOE и базы данных ICDD. Структурный анализ спектров рентгеновской дифракции осуществляли в пакете программ Fullprof Suite методом Ритвельда [96].

### 3.3 Кулонометрическое титрование

Наиболее точным и надежным методом определения содержания кислорода в оксидных материалах при повышенных температурах на сегодняшний день является кулонометрическое титрование [97]. Принципиальную основу метода составляет гальваническая высокотемпературная (от 600°C и выше) концентрационная цепь по кислороду с твердым кислород-ионным проводником в качестве электролита, платиновыми электродами и разделенным газовым пространством, причем измеряемый образец находится в изолированной герметичной ячейке из электролита, к которому подведены платиновые электроды. Пропускание электрического тока через данный высокотемпературный гальванический элемент позволяет изменять количество моль кислорода в газовом пространстве ячейки, вызывая кислородный обмен между исследуемым оксидом и газовой фазой. Парциальное давление кислорода в таком случае также изменится, достигнув своего равновесного значения  $P'_{O_2}$  по истечении определенного времени. Зафиксировать его можно, снабдив ячейку дополнительным электрохимическим датчиком из двух платиновых электродов и подключив его к высокоомному вольтметру. Тогда, в замкнутой цепи возникнет электродвижущая сила (ЭДС), численное значение которой ( $\varepsilon_{СТ}$ ) связано с парциальным давлением кислорода уравнением Нернста:

$$\varepsilon_{СТ} = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P'_{O_2}}{P^{\circ}_{O_2}} \right), \quad (3.3.1)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – число Фарадея, а  $P^{\circ}_{O_2}$  – парциальное давление кислорода с внешней стороны ячейки. Если рассматриваемую систему поместить внутрь дополнительной электрохимической изолирующей ячейки, а также принять, что внешняя сторона этой ячейки всегда контактирует с воздухом, тогда парциальное давление кислорода над исследуемым образцом,  $P''_{O_2}$ , будет определяться как:

$$P'_{O_2} = \exp \left( \frac{21.159(\varepsilon_{СТ(m)} + \varepsilon_{СТ(i)})}{T} - 0.69 \right), \quad (3.3.2)$$

где  $\varepsilon_{СТ(m)}$  и  $\varepsilon_{СТ(i)}$  обозначают напряжение на датчиках измерительной и изолирующей ячеек, соответственно. Величина  $\varepsilon_{СТ(m)}$  в данной работе удерживалась на уровне около 2 мВ в течение всего эксперимента, что обеспечивало минимальный вклад электрохимических натечек в измеряемые значения  $P_{O_2}$ .

Расчет относительного изменения кислородной нестехиометрии  $\Delta\delta$  производили в соответствии с законом Фарадея, учитывая вариации числа молекул кислорода внутри измеряемой ячейки. Соответствующая формула для вычисления  $\Delta\delta$  может быть представлена как:

$$\Delta\delta = \frac{2M_s}{m_s^0} \left( \frac{1}{4F} \int_{t_0}^{t_1} I dt - \frac{V_{cell}}{RT} [P_{O_2}^{(t_\infty)} - P_{O_2}^{(t_0)}] \right), \quad (3.3.3)$$

где  $I$  – пропущенный через ячейку электрический ток,  $t_0$  – время начала пропускания тока,  $t_1$  – время окончания,  $V_{cell}$  – объём свободного газового пространства измеряемой ячейки, т.е. объём ячейки не занятый образцом,  $M_s$  – молярная масса измеряемого оксида, а  $m_s^0$  – масса исходной навески. Величины  $P_{O_2}^{(t_0)}$  и  $P_{O_2}^{(t_\infty)}$  обозначают значения парциального давления кислорода в ячейке до и после шага титрования, соответственно.

Экспериментальная установка, используемая в данной работе, схематически изображена на рисунке 3.3.1. В качестве измерительной ячейки применялся специально изготовленный сосуд (2) из стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ), к которому был припечен платиновый электрод, выполняющий одновременно роль электрохимического датчика давления кислорода и кислородного насоса (5).

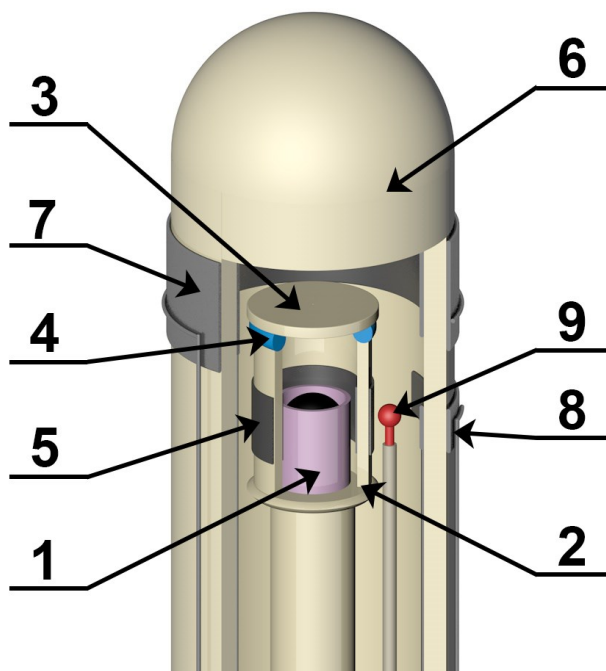


Рисунок 3.3.1 – Установка для высокотемпературного кулонометрического титрования: 1 – корундовый тигель с образцом; 2 – ячейка для титрования из YSZ; 3 – циркониевая крышка; 4 – высокотемпературное герметизирующее стекло; 5 – платиновые контакты кислородного насоса и датчика измерительной ячейки; 6 – изолирующая ячейка из YSZ; 7 – кислородный насос; 8 – кислородный датчик; 9 – термопара

Образец в алуновом контейнере (1) помещали в ячейку (2), заклеенную крышкой из YSZ (3) с помощью высокотемпературного клея (4). Температура рабочей зоны установки измерялась Pt(Rh 30%)–Pt(Rh 6%) термопарой (9). В качестве дополнительной изолирующей ячейки использовали пробирку из YSZ (6), также снабженную датчиком давления кислорода (8) и кислородным насосом (7), для контроля внешних по отношению к измеряемой ячейке условий. Ошибка измерения парциального давления кислорода в газовой фазе в диапазоне  $P_{O_2}$  от 0.5 до  $10^{-19}$  атм и при температурах 750 – 950°C составляла  $0.36 \div 3.6\%$ .

Измерения кислородной нестехиометрии оксидов  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$  проводились путем откачки кислорода из ячейки, заклеенной в окислительных воздушных условиях. Напротив, кулонометрическое титрование марганец-содержащего молибдата осуществляли в режиме накачки, т.к. он стабилен только в восстановительной атмосфере [36]. Процедура запуска измерений выглядела следующим образом. Установка, изображенная на рисунке 3.3.1, заполнялась требуемой газовой средой (смесью 50%  $O_2$  / 50 %  $CO_2$  в случае  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$  и 1 %  $CO$  / 10 %  $CO_2$  / 89 %  $Ar$  для  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ ), помещалась в печь и нагревалась до необходимой температуры. Далее начинался процесс пошаговой электрохимической откачки/накачки кислорода из ячейки при помощи насоса (5). На каждом шаге осуществляли автоматическую запись релаксационных зависимостей ЭДС, определяемой соотношением (3.3.1), от времени. Критерием завершения процесса установления равновесия между образцом и газовой фазой служило достижение определенного, заранее заданного значения тангенса угла наклона релаксационной кривой. Все измерения проводили в изотермическом режиме при изменении парциального давления кислорода как в сторону низких, так и высоких значений для проверки воспроизводимости результатов. Полученные данные по формуле (3.3.3) переводили в численные значения относительных вариаций кислородной нестехиометрии  $\Delta\delta$ , которые далее привязывали к абсолютному содержанию кислорода в исследуемых молибдатах по асимптотам изотермических зависимостей  $6-\delta$  от  $P_{O_2}$  при  $P_{O_2} \rightarrow 1$ . В случае  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$  привязку осуществляли по точке термодинамического распада фазы двойного перовскита. Итоговый массив экспериментальных данных был графически обработан в виде т.н.  $P_{O_2} - T - \delta$  или  $P_{O_2} - T - \Delta\delta$  диаграмм, в зависимости от наличия или отсутствия привязки к абсолютным значениям [97]. Ошибка определения содержания кислорода в образцах не превышала 0.001.

### 3.4 Метод теории функционала электронной плотности

Теоретическое моделирование на сегодняшний день широко используется для изучения самых разнообразных материалов. Несмотря на обилие различных программ и методик, все они в конечном итоге могут быть разделены на два принципиально разных подхода: метод молекулярной динамики и группа методов квантовой механики [98,99]. В основе первого лежат положения классической физики: атомы и молекулы представляются в виде упругих шаров, связанных между собой различными силовыми полями [99]. Благодаря простоте уравнений Ньютоновской механики появляется возможность моделировать системы, содержащие тысячи и миллионы атомов или молекул [99]. Тем не менее, молекулярной динамике присущ один большой недостаток: она не в состоянии предсказывать электронную структуру вещества, поскольку в рамках этого подхода никак не учитывается квантовая природа материи. Напротив, квантовомеханические методы способны адекватно воспроизводить электронное строение атомов, молекул и кристаллов, однако ввиду чрезвычайной трудоемкости таких расчетов применение квантовой теории ограничено объектами, содержащими десятки и сотни атомов [98]. Суть указанных методов заключается в решении уравнения Шредингера для многоэлектронной системы:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.4.1)$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона всей рассматриваемой системы,  $\Psi$  – волновая функция, а  $E$  – полная энергия. В случае, когда можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием и другими релятивистскими эффектами оператор  $\hat{H}$  для системы, содержащей  $N_{eon}$  электронов и  $N_{non}$  ядер может быть записан как [90]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \sum_{j=1}^{N_{non}} \frac{\nabla_j^2}{m_j} + \frac{1}{m_e^0} \sum_{i=1}^{N_{eon}} \nabla_i^2 \right) + \sum_{l=1}^{N_{non}} \sum_{k=1}^{N_{non}} \frac{Z_l Z_k \bar{e}^2}{r_{lk}} - \sum_{j=1}^{N_{non}} \sum_{i=1}^{N_{eon}} \frac{Z_j \bar{e}^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{N_{eon}} \sum_{b=1}^{N_{eon}} \frac{\bar{e}^2}{r_{ab}}, \quad (3.4.2)$$

где  $m_j$  – масса ядра  $j$ -го атома,  $m_e^0$  – масса электрона,  $\bar{e}$  – элементарный электрический заряд,  $\nabla^2$  – оператор Лапласа,  $Z_j$  – заряд ядра  $j$ -го атома,  $r$  – расстояние между электростатически взаимодействующими частицами (ядрами или электронами). Индексы  $l$  и  $k$  обозначают разные атомные ядра (в сумме они дают общий индекс ядер  $j$ ),  $a$  и  $b$  – разные электроны (в сумме они дают общий индекс электронов  $i$ ). Первое слагаемое в (3.4.2) описывает кинетическую энергию ядер и электронов, второе – электростатическое отталкивание ядер, третье – притяжение электронов к ядрам, а последнее – межэлектронное взаимодействие. В силу специфики уравнения (3.4.2) оно не поддается аналитическому решению уже в случае одноядерной двухэлектронной системы, например, атома гелия [100]. Можно показать, что в случае роста количества ядер и

электронов, даже численное решение уравнения Шредингера в виде (3.4.2) становится практически невозможным [100]. Поэтому вводятся различные аппроксимации выражения (3.4.2), позволяющие существенно сократить время на поиск физически разумных решений. Одним из таких приближений, широко применяемым на практике, является метод теории функционала электронной плотности, ТФП. Суть его заключается в том, что вместо вычислений над конкретными электронами и ядрами, каждый из которых обладает тремя пространственными координатами, расчет ведут над эффективно усредненной электронной плотностью вещества  $\rho$ . Таким образом, многоэлектронное уравнение (3.4.2) удается свести к существенно более простой одноэлектронной задаче, где все многочастичные эффекты “спрятаны” внутри особой математической конструкции – обменно-корреляционного функционала  $V_{xc}$ . Можно показать [101], что итоговый вид уравнения Шредингера в рамках формализма ТФП можно привести к системе одноэлектронных уравнений, которая для  $i$ -го состояния может быть записана как:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + eV_{ext}(\rho) + V_{Ht}(\rho) + V_{xc}(\rho) \right] \psi_i = E_i \psi_i, \quad (3.4.3)$$

где  $V_{ext}$  – внешний потенциал,  $V_{Ht}$  – кулоновское межэлектронное взаимодействие,  $\psi_i$  – вспомогательные одноэлектронные функции, однозначно связанные с электронной плотностью условием  $\rho = \sum |\psi_i|^2$ ,  $E_i$  – энергии  $i$ -го состояния, которые в сумме дают полную электронную энергию системы. Важно отметить, что для кристаллических твердых тел под индексом  $i$  необходимо понимать не только энергетический уровень конкретного состояния, но также и его расположение в обратном пространстве, т.е. волновой вектор  $k$ . Тем не менее, решить уравнение (3.4.3) уже намного легче, чем (3.4.1) с гамильтонианом (3.4.2). Для того чтобы это сделать необходимо выбрать конкретный вид  $V_{xc}(\rho)$ . К сожалению, не существует строгого подхода к определению данного функционала, поэтому исследователи предлагают различные варианты его формулировки [100]. Для кристаллических веществ наиболее успешным функционалом, сочетающим в себе высокую точность и умеренную вычислительную стоимость, является обменно-корреляционный функционал GGA (General Gradient Approximation) PBE (Perdew-Burke-Erzenhof), предложенный в работе [102]. Он прекрасно подходит для материалов, содержащих s- и p- элементы в своем составе. Однако в случае d- и f-элементов использование GGA PBE функционала сопровождается существенными искажениями распределения электронной плотности [103]. Для корректировки данной проблемы применяется т.н. формализм GGA + U, в рамках которого к полным энергиям, рассчитанным с использованием GGA PBE подхода, добавляются вклады межэлектронного отталкивания. Последнее приближение известно как модель Хаббарда [103]. В этой модели предполагается, что валентные электроны в кристаллической решетке способны туннелировать между её узлами, а также взаимодействовать

с остовными электронами посредством кулоновских сил. Соответствующие характеристики регулируются параметрами  $U$  и  $J$  [103]. В работе [104] было показано, что во многих случаях оправданно использовать единственный параметр  $U_{\text{eff}} = U - J$ . Как правило, величину  $U_{\text{eff}}$  подбирают эмпирически [103]. В рамках настоящего исследования для описания 3d-электронов переходных металлов использовали величины  $U_{\text{eff}}$  из работ [105, 106]. Численные значения выбранных параметров представлены на рисунке 3.4.1 в зависимости от природы переходного металла  $M$ . Как можно заметить, с увеличением числа 3d-электронов  $N$ , параметр  $U_{\text{eff}}$  возрастает приблизительно линейно. Данный тренд можно считать достаточно обоснованным, поскольку присутствие большего количества электронов на 3d-орбиталях усиливает эффекты локализации зарядовой плотности на атомах переходных элементов.

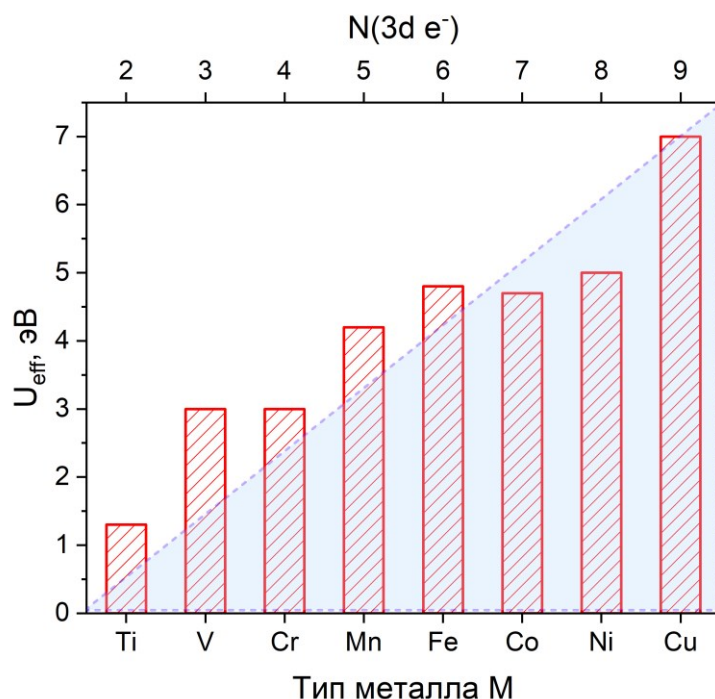


Рисунок 3.4.1 – Зависимость параметра  $U_{\text{eff}}$  от природы переходного металла  $M$  в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Закрашенная область приведена для большей наглядности изображенных данных, количество 3d-электронов  $N$  у каждого элемента  $M$  также показано на рисунке

Все расчеты электронной структуры методом ТФП проводились в программном комплексе VASP [107]. Обработка полученных результатов осуществлялась в программных пакетах VESTA и Vaspkit [108]. Остовные электроны атомов металлов моделировались с помощью псевдопотенциалов, поставляемых отдельной библиотекой вместе с программой VASP. Волновые функции валентных электронов аппроксимировались присоединенными плоскими волнами. Все расчеты выполнялись с учетом спиновой поляризации, разложение волновых функций проводилось по набору плоских волн с энергией до 500 эВ. Достигнутая в расчетах



точность самосогласования электронной энергии была не хуже  $10^{-6}$  эВ (в отдельных случаях – до  $10^{-8}$  эВ). В каждом рассматриваемом случае была проведена оптимизация параметров расчетной ячейки, а также координат атомов в соответствии с действующими на них силами. Энергетический минимум считался достигнутым, когда изменения полной электронной энергии системы в двух последовательных итерациях структурной оптимизации не превышали  $10^{-3}$  эВ. Следует отметить, что кристаллические структуры и соответствующие им параметризации зоны Бриллюэна по k-точкам для каждого соединения выбирались индивидуально. Поскольку число исследуемых соединений и, следовательно, расчетных ячеек было достаточно велико, сведения о всех рассмотренных структурах и использованных приближений при их параметризации приведены в Приложении.

Остановимся более подробно на сложнооксидных молибдатах стронция  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . В настоящей работе были произведены расчеты моноклинной, тетрагональной и кубической структур, которые схематически показаны на рисунке 1.2.1. Дефекты катионной и анионной подрешеток моделировались только для исходно кубических молибдатов; принципиальная схема размещения дефектов в решетке представлена на рисунке 3.4.2.

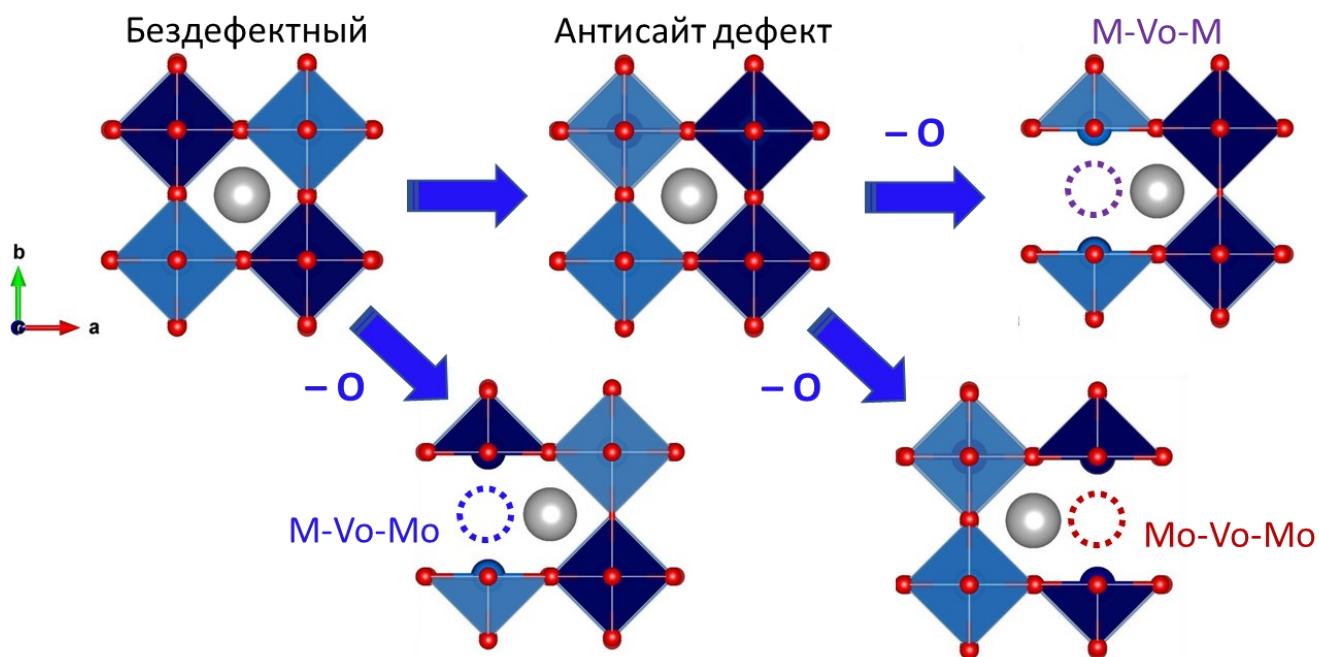


Рисунок 3.4.2 – Схема моделирования дефектов в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в рамках первопринципных расчетов электронной структуры. Стрелками показаны условные переходы, заштрихованные кружки соответствуют кислородным вакансиям. Атомы кислорода показаны красными сферами, атомы металла М и молибдена находятся в центре закрашенных полиэдров. Темно-синий цвет соответствует Мо, а светло-синий – М. Кристаллографические направления также представлены на рисунке

Изменения зарядовой плотности  $\Delta\rho$ , индуцированные образованием дефектов кислородной подрешетки, оценивали по стандартной схеме [107] с использованием следующего выражения:

$$\Delta\rho = \rho_{prist} - \rho_{def} - \rho_0, \quad (3.4.4)$$

где  $\rho_{prist}$ ,  $\rho_{def}$  и  $\rho_0$  обозначают зарядовые плотности бездефектного оксида, оксида с кислородной вакансией и атома кислорода, соответственно. В свою очередь, энтальпия образования  $i$ -го дефекта  $\Delta H_{f(i)}^0$  вычислялась по нижеприведенному соотношению:

$$\Delta H_{f(i)}^0 = E_{tot}^{def} - E_{tot}^{prist} + P\Delta V + n_0 h_0^\circ, \quad (3.4.5)$$

где  $E_{tot}^{def}$  – полная энергия расчетной ячейки с дефектом,  $E_{tot}^{prist}$  – полная энергия бездефектного кристалла,  $P$  – общее давление,  $n_0$  – количество атомов кислорода, удаленных из решетки,  $\Delta V$  – изменение объема расчетной ячейки при введении дефекта,  $h_0^\circ$  – энтальпийная часть химического потенциала атомарного кислорода, рассчитанная полуэмпирически при  $T = 1073$  К согласно методу, предложенному в [109]. В рамках каждого расчета также вычисляли плотности электронных состояний путем интегрирования зоны Бриллюэна по тетраэдрам с коррекциями по Блоху [110] и диэлектрическую функцию  $\varepsilon_{tot}$  в приближении теории линейного отклика [111]. Полученные значения  $\varepsilon_{tot}$  использовали для расчета зависимостей коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  от частоты электромагнитного излучения  $\omega$  по следующей формуле:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{2} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_{Re}^2(\omega) + \varepsilon_{Im}^2(\omega)} - \varepsilon_{Re}(\omega)}, \quad (3.4.6)$$

где  $\varepsilon_{Re}(\omega)$  и  $\varepsilon_{Im}(\omega)$  – действительная и мнимая части диэлектрической функции, соответственно.

*Ab initio* термодинамика кристаллов  $Sr_2MMoO_6$  оценивалась из зависимостей полной энергии от объема  $E = f(V)$  с помощью программного пакета Gibbs2 [112]. В качестве рабочего приближения использовался известный подход в рамках модели Дебая. Свободная энергия Гиббса  $G^*$  рассматриваемых соединений аппроксимировалась выражением:

$$G^*(P, V, T) = E(V) + PV + nk_B T \left[ \frac{9\Theta_D}{8T} + 3 \ln \left( 1 - \exp \left( \frac{-\Theta_D}{T} \right) \right) - \frac{T^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{9x^3 dx}{\exp(x) - 1} \right], \quad (3.4.7)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n$  – число формульных единиц в кристалле, а основной параметр модели – температура Дебая  $\Theta_D$  определялась через вторую производную полной энергии по объему в соответствии с уравнением:

$$\Theta_D = \frac{\frac{\hbar}{k_B} \left( \frac{18n\pi^2 V^2}{M_s^{3/2}} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{d^2 E}{dV^2}}}{\left\{ 2 \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{1+\gamma}{1-2\gamma} \right) \right]^{3/2} + \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1+\gamma}{1-\gamma} \right) \right]^{3/2} \right\}^{1/3}}, \quad (3.4.8)$$

где  $\gamma$  обозначает соотношение Пуассона [112]. В целях уменьшения числа расчетных задач величину  $\gamma$  принимали равной 0.3 в согласии с литературными данными [112]. Выражения (3.4.6) и (3.4.7) были использованы для вычисления равновесных термодинамических функций молибдатов в зависимости от температуры и давления согласно известным процедурам [112].

Электронная проводимость исследуемых соединений была рассчитана в программе BoltzTrap2 с использованием полученных методом ТФП спектров ПЭС в приближении постоянного времени релаксации в рамках формализма линейаризованного уравнения Больцмана [113]. В качестве первичных данных использовали результаты расчетов зонной структуры молибдатов с высокой плотностью сетки  $k$ -векторов (не менее 250  $k$ -точек на неприводимую часть зоны Бриллюэна) и увеличенным критерием сходимости электронной энергии при самосогласовании (до  $10^{-8}$  эВ). Учет влияния процессов дефектообразования моделировался донорным допированием с фиксированной концентрацией примесей в рамках функциональных возможностей программы BoltzTrap2 [113]. В отдельных случаях учитывались изменения зонной структуры, вызванные введением дефектов определенного сорта.

Барьеры ионной миграции для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  были рассчитаны с использованием метода NEB (Nudged Elastic Band) [107]. В качестве исходных данных использовали предварительно релаксированные 39-атомные ячейки  $\text{Sr}_8\text{M}_4\text{Mo}_4\text{O}_{23}$  с начальным и конечным расположением атома кислорода, совершающего прыжок в структуре. Далее, путем линейной интерполяции были получены 3 промежуточные точки, для которых и проводился расчет. При этом параметры и объем используемых ячеек фиксировали на значениях, соответствующих экспериментальным высокотемпературным рентгеноструктурным данным. В свою очередь, координаты атомов в процессе вычислений варьировались до достижения заданного критерия сходимости при релаксации ( $10^{-3}$  эВ).

## Глава 4. Особенности зонной и кристаллической структуры бездефектных молибдатов

### 4.1 Оценка структурных искажений решетки молибдатов из первых принципов

Известно, что приложение теории функционала плотности к расчету геометрических характеристик кристаллических структур приводит к систематическим отклонениям рассчитанных параметров решетки от их экспериментальных значений [103]. Тем не менее, воспроизведение основных особенностей кристаллического строения конкретного материала (симметрия решетки, длины связей и т.д.) является важным индикатором правильности используемого обменно-корреляционного функционала в рамках методологии ТФП. Как было отмечено ранее в разделе 1.2, исследуемые молибдаты при стандартных термодинамических условиях обладают искаженными перовскитоподобными структурами, в том числе, разупорядоченной кубической ( $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$ ), моноклинной ( $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ) и тетрагональной ( $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , где  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ). Учитывая разнообразие симметрий целесообразно выбрать единый критерий, описывающий степень отклонения конкретной кристаллической структуры от мотива идеального двойного перовскита. Отношение усредненного по двум осям параметра решетки  $a$  к параметру  $c$ ,  $\langle a \rangle/c$ , в таком случае является лучшим вариантом, поскольку тетрагональные искажения у оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  встречаются наиболее часто, см. таблицу 1.2.1. Пересчитанные соответствующим образом размеры релаксированных методом ТФП элементарных ячеек были использованы для вычисления величины  $\langle a \rangle/c$ ; полученные данные сопоставлены с экспериментом [30-32,36] на рисунке 4.1.1.

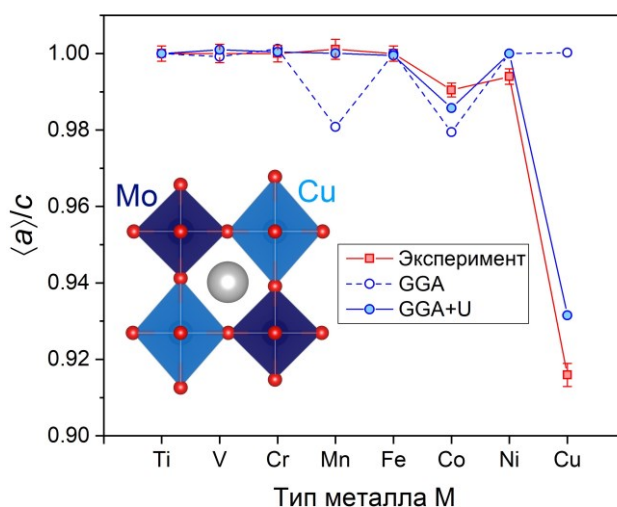


Рисунок 4.1.1 – Тетрагональные искажения элементарных ячеек молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , рассчитанные из экспериментальных данных [30-32,36] и результатов вычислений методом ТФП с использованием различных обменно-корреляционных функционалов. На вставке показан фрагмент структуры  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ , полученной в ходе расчета в GGA + U приближении

Как можно видеть, для большинства рассматриваемых оксидов отклонения от кубической симметрии двойного перовскита очень малы. Более значимые девиации параметра  $\langle a \rangle / c$  от 1 характерны для молибдатов поздних 3d-металлов – кобальта, никеля и меди. В свою очередь, результаты расчетов в GGA + U приближении показали, что учет эффективных кулоновских поправок в обменно-корреляционном функционале позволяет на количественном уровне воспроизводить экспериментально наблюдаемые особенности кристаллического строения молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , рисунок 4.1.1. Напротив, применение функционала GGA приводит к неправильным выводам. Так, в случае оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  появляется значимое тетрагональное искажение, тогда как для  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$  решетка фактически остается кубической, что входит в противоречие с имеющимися экспериментальными данными. Как уже указывалось ранее, наблюдаемые структурные искажения возникают из-за Ян-Теллеровских эффектов; имеются сведения, что введение параметра  $U_{\text{eff}}$  в GGA функционал позволяет воспроизводить указанные явления в первопринципных расчетах [114]. Действительно, на вставке рисунка 4.1.1 показан фрагмент структуры  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ , полученной в ходе релаксации методом ТФП, где наблюдаются отчетливые растяжения медных октаэдров  $\text{CuO}_6$  вдоль одной из кристаллографических осей.

Определенный интерес при сопоставлении разных расчетных методов представляет оценка с их помощью длин связей между различными атомами в кристаллической решетке. Соответствующие данные для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , взятые из ранее опубликованных экспериментальных работ [30-32,36], а также полученные методом ТФП в рамках настоящего исследования приведены на рисунке 4.1.2.

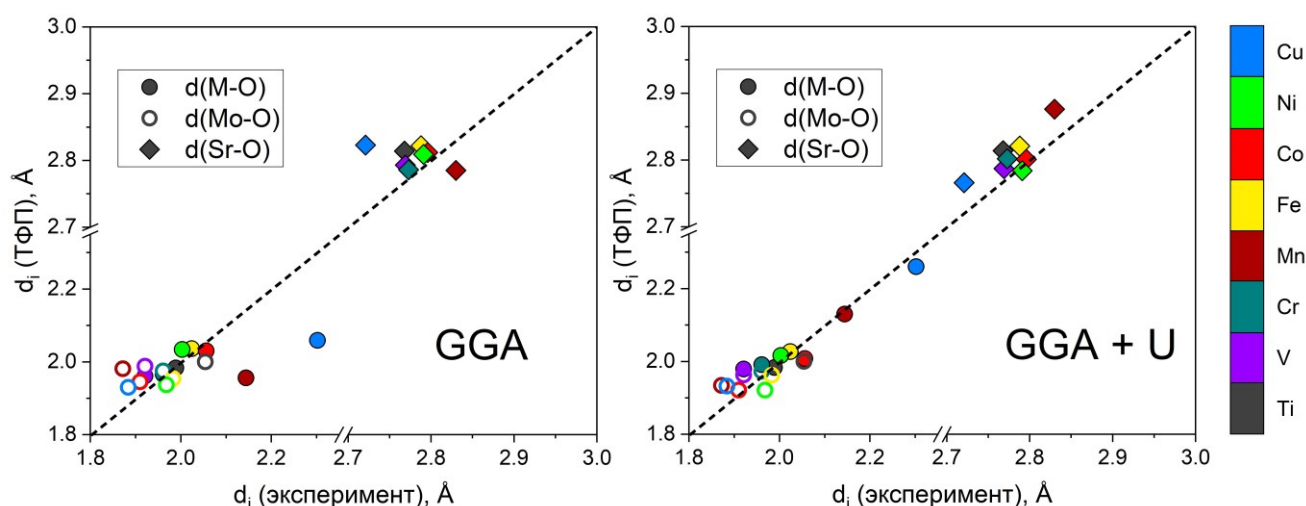


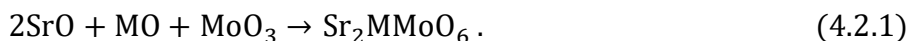
Рисунок 4.1.2 – Сопоставление экспериментальных и теоретических длин связей между различными катионами и кислородом в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . В случае низкой симметрии решетки выбирали связь максимальной длины. Экспериментальные данные были взяты из литературы [30-32,36]. Теоретические значения  $d_i$  для GGA и GGA + U приближений приведены отдельно

Видно, что полученные результаты для функционалов GGA и GGA + U существенно различаются. При этом наилучшего согласия с экспериментальными данными удается достичь только при использовании GGA+U подхода, что согласуется с общепринятым утверждением о более правильном описании электронных состояний атомов переходных элементов моделью Хаббарда [103]. Обращает на себя внимание очень большая разница между длинами связей Mo–O и M–O в случае  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ , что можно отнести к проявлению Ян-Теллеровских эффектов. Кроме того, необходимо отметить практически нулевую разность величин  $d(\text{Mo–O})$  и  $d(\text{M–O})$  для оксидов  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ , что указывает на близость радиусов катионов Mo и M в решетке, и, как следствие, тяготение V- и Ti-содержащих молибдатов к разупорядоченной кристаллической структуре одинарного перовскита.

Таким образом, можно заключить, что теоретическая интерпретация структурных особенностей исследуемых сложнооксидных соединений в рамках GGA + U формализма является более правильной. При этом известно, что эффективные кулоновские поправки не всегда позволяют корректно описывать весь спектр физико-химических свойств кристаллических материалов [103]. Поэтому далее будут рассматриваться также выборочные результаты, полученные с использованием GGA подхода. Тем не менее, основной массив данных в рамках настоящей работы был рассчитан именно с помощью обменно-корреляционного функционала GGA + U, поскольку важнейшим критерием адекватности выбранной расчетной методологии было соответствие формулируемых теоретических выводов экспериментам.

## 4.2 Термодинамические свойства оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ из первых принципов

Широкие возможности катионного замещения, характерные для двойного перовскита, указывают на достаточно большую энтальпию образования этой структуры. В рамках настоящей работы оценка соответствующей величины для всех исследуемых молибдатов была проведена по реакции:



Следует отметить, что достаточно часто термодинамику образования многокомпонентного соединения оценивают по реакциям, где в качестве исходных веществ фигурируют чистые химические элементы. Как следствие, возникает проблема выбора стандартного состояния элементов в рамках расчета, что не всегда можно сделать однозначно. Напротив, используя реакцию (4.2.1) можно избежать обозначенных сложностей, поскольку стандартные состояния различных оксидов металлов известны и подробно описаны в литературе [115]. Руководствуясь этими соображениями, стандартная энтальпия образования сложного оксида  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  при 0 К ( $\Delta H_f^0$ ) может быть записана как:

$$\Delta H_f^0 = E_{tot}(\text{Sr}_2\text{MMoO}_6) - 2E_{tot}(\text{SrO}) - E_{tot}(\text{MO}) - E_{tot}(\text{MoO}_3) + P\Delta V_f, \quad (4.2.2)$$

где  $E_{tot}(\text{Sr}_2\text{MMoO}_6)$ ,  $E_{tot}(\text{SrO})$ ,  $E_{tot}(\text{MO})$  и  $E_{tot}(\text{MoO}_3)$  – полные электронные энергии оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , SrO, MO и  $\text{MoO}_3$ , соответственно. Величина  $\Delta V_f$  обозначает суммарное изменение мольного объема в ходе реакции (4.2.2). Результаты расчетов по формуле (4.2.2) представлены на рисунке 4.2.1.

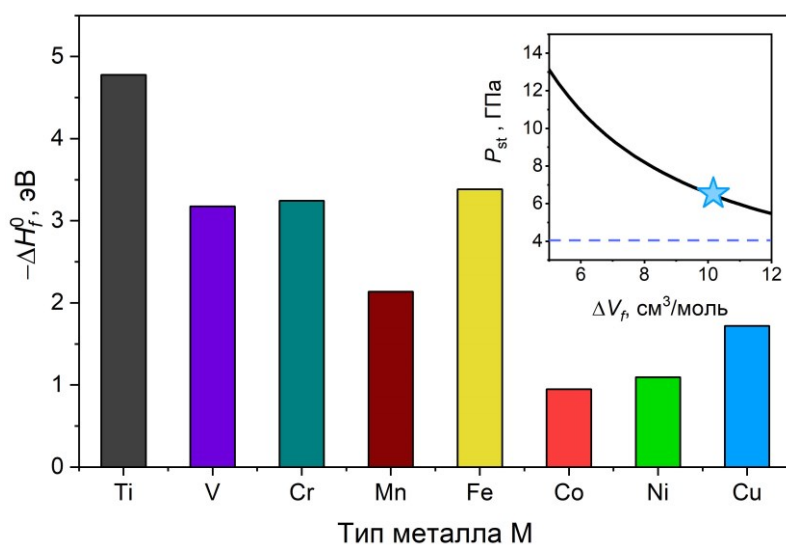


Рисунок 4.2.1 – Энтальпии образования молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , рассчитанные по уравнению (4.2.2). На вставке приведена зависимость давления  $P_{st}$  структуры двойного перовскита от разности объемов реагирующих фаз. Синей звездой показаны рассчитанные значения  $P_{st}$  для  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$ . Горизонтальный пунктир соответствует результату, полученному в работе [31]

Видно, что все исследуемые соединения являются термодинамически стабильными относительно простых оксидов. Обращает на себя внимание факт повышенных значений  $\Delta H_f^0$  для Co-, Ni- и Cu-замещенных молибдатов, что свидетельствует об их меньшей устойчивости относительно внешних воздействий, в частности, к приложенному давлению. Оценить возможность протекания реакции, обратной (4.2.1), можно, аппроксимируя соответствующее изменение энергии Гиббса  $\Delta G_f^0$  следующим выражением:

$$\Delta G_f^0 \approx \Delta H_f^0 = \Delta E_{tot} + P\Delta V_f, \quad (4.2.3)$$

где  $\Delta E_{tot}$  – разность полных энергий компонентов реакции (4.2.1), вычисленная согласно стехиометрическим коэффициентам последних. Следует отметить, что в общем случае  $\Delta G_f^0$  является функцией давления системы. Соответственно, при некотором пороговом давлении  $P_{st}$  энергия Гиббса  $\Delta G_f^0$  окажется равной 0 и произойдет обращение стабильности двойного перовскита. Назовем величину  $P_{st}$  давлением стабилизации; тогда, актуальное значение  $P_{st}$  очевидным образом определяется из условия (4.2.3):

$$P_{st} = \frac{-\Delta E_{tot}(P)}{\Delta V_f(P)}. \quad (4.2.4)$$

Учитывая малую разность мольных объемов  $\Delta V_f$  в реакции (4.2.1), которая по результатам расчетов составила 6 – 9 см<sup>3</sup>/моль, а также большие результирующие значения  $\Delta H_f^0$ , можно пренебречь зависимостями  $\Delta E_{tot}$  и  $\Delta V_f$  от давления. Тогда, простая оценка по формуле (4.2.4) показывает, что оксиды Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub> и Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub> могут оказаться неустойчивыми при  $P = 12$  и  $P = 10$  ГПа, соответственно. К сожалению, в литературе отсутствуют структурные данные для указанных оксидов в области столь высоких давлений. Однако проведенные барические исследования молибдатов Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub> и Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub> показывают, что оба этих соединения стабильны вплоть до 6 ГПа, что качественно согласуется с результатом, полученным в рамках настоящей работы. В этом аспекте особый интерес представляет оксид Sr<sub>2</sub>CuMoO<sub>6</sub>, поскольку его удалось получить однофазным только при повышенных давлениях [31]. В то же время, как видно из данных, приведённых на рисунке 4.2.1, этот двойной перовскит должен быть устойчивым при стандартных условиях. Кажущееся противоречие можно разрешить учитывая тот факт, что при попытке синтеза Sr<sub>2</sub>CuMoO<sub>6</sub> при атмосферном давлении образуется эквимольная смесь фаз SrMoO<sub>4</sub> и SrCuO<sub>2</sub> [31]. Важно подчеркнуть, что структура купрата стронция существенно отличается от таковой для простого оксида меди CuO, что схематически показано на рисунке 4.2.2.



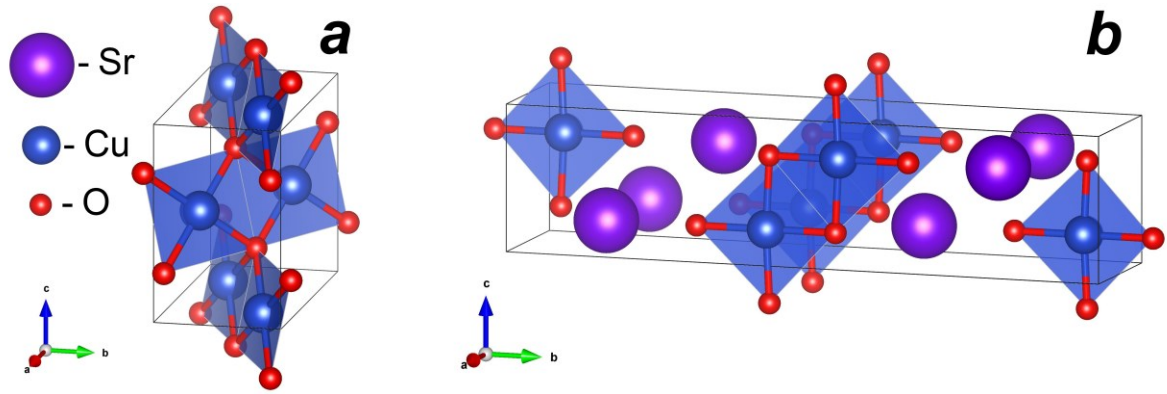
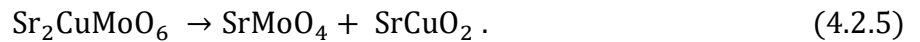


Рисунок 4.2.2 – Кристаллическая структура оксида меди CuO (a) и купрата стронция SrCuO<sub>2</sub> (b). Направления кристаллографических осей и обозначения атомов также приведены на рисунке

Легко заметить, что в CuO плоскоквадратные сетки CuO<sub>4</sub> перекрещиваются между собой, тогда как для SrCuO<sub>2</sub> характерно их параллельное расположение в пространстве. Как следствие, тетраэдры Cu<sub>4</sub>O в монооксиде меди сменяются плоскими треугольниками Cu<sub>3</sub>O для SrCuO<sub>2</sub>. Поэтому, несмотря на одинаковую валентность меди в обоих соединениях, их электронные и термодинамические свойства должны существенно отличаться. В связи с этим обстоятельством представляет определенный интерес расчет изменения полной электронной энергии  $\Delta E_{tot}$  в реакции распада Sr<sub>2</sub>CuMoO<sub>6</sub> по нижеприведённой схеме:



Соответствующие вычисления дают значение  $\Delta E_{tot} = -0.69$  эВ, что однозначно указывает на нестабильность структуры двойного перовскита при атмосферном давлении для Sr<sub>2</sub>CuMoO<sub>6</sub> в полном согласии с выводами работы [31]. Оценка давления стабилизации для Cu-содержащего молибдата, как и в случае Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub> и Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>, может быть сделана на основании уравнения (4.2.4); полученная зависимость  $P_{st}$  от изменения мольного объема в реакции (4.2.5) представлена на вставке рисунка 4.2.1. Видно, что с ростом  $\Delta V_f$  величина  $P_{st}$  существенно снижается. По проделанным расчетам,  $\Delta V_f$  для распада Sr<sub>2</sub>CuMoO<sub>6</sub> составляет 10.1 см<sup>3</sup>/моль, что при подстановке в формулу (4.2.4) дает значение  $P_{st} = 6.6$  ГПа, которое разумно коррелирует с экспериментальным давлением синтеза Sr<sub>2</sub>CuMoO<sub>6</sub>, равным 4 ГПа [31]. Следует подчеркнуть, что приведенные выше качественные оценки сделаны в самом грубом приближении: энтропийные факторы игнорируются, зависимости полных энергий от давления и температуры не учитываются. Тем не менее, следует признать, что полученные результаты вполне адекватно воспроизводят наблюдаемые в экспериментах особенности синтеза сложнооксидных молибдатов со структурой двойного перовскита.

Помимо оценки стабильности молибдатов относительно разложения на простые оксиды также представляет интерес сопоставление энергетических характеристик рассматриваемых

материалов с различной симметрией кристаллической структуры и, соответственно, разной степенью разворота полиэдров  $\text{MO}_6$  и  $\text{MoO}_6$  в пространстве. Полученные результаты расчетов приведены в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1 – Сопоставление полных электронных энергий перовскитоподобных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  с различной симметрией кристаллической структуры

Состав	Полная энергия структуры, мэВ/атом		
	$P 2_1/n$	$I 4/m$	$F m-3m$
$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	-7173.6	-7173.8	-7165.3
$\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$	-7843.2	-7838.65	-7843.75
$\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$	-7617.1	-7622.3	-7619.75
$\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$	-7608.1	-7608.85	-7607.25
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	-7514.3	-7515.05	-7488.75
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	-7302.3	-7303.05	-7301.75
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$	-7149.0	-7143.4	-7077.75
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	-6987.5	-6987.7	-6974.7
$\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$	-6750.3	-6753.2	-6734.5

Видно, что во всех случаях кроме  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  наблюдается небольшое энергетическое преимущество тетрагональной и моноклинной структур над кубической, что в целом согласуется с экспериментальными наблюдениями [30-32,36]. Указанные молибдаты наоборот, обладают практически нулевой разницей в энергиях между разными симметриями решеток, что также коррелирует с литературными данными [30,32]. Наиболее существенное различие полных энергий между низко- и высокосимметричными модификациями двойного перовскита обнаружено для  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ . Оно составляет  $\sim 70$  мэВ/атом. Однако эта величина оказывается заметно меньшей, чем характерные значения тепловой энергии  $\frac{3}{2}k_B T$  при 1000 К. Полученный результат еще раз подтверждает, что высокотемпературные термодинамические и транспортные свойства оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  целесообразно относить к структуре с кубической симметрией.

Несмотря на существенную полезность вычисления электронного вклада в полную энергию системы в рамках метода ТФП, ряд важных характеристик исследуемых материалов нельзя оценить, пренебрегая соответствующими фононными поправками. В частности, температурные и барические зависимости многих термодинамических параметров кристаллических тел могут быть вычислены только с учетом колебаний решетки [116]. Поэтому представляется необходимым оценить, насколько GGA+U методология способна адекватно воспроизвести

термодинамические характеристики молибдатов при повышенных температурах. В рамках настоящей работы подобные расчеты в приближении Дебая были сделаны для оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , поскольку для него известна теплоемкость  $C_p$  как функция от температуры [45,117], а также барические зависимости объема элементарной ячейки [118,119]. Полученные результаты в виде рассчитанной кривой  $E_{tot} = f(V)$  представлены на рисунке 4.2.3.

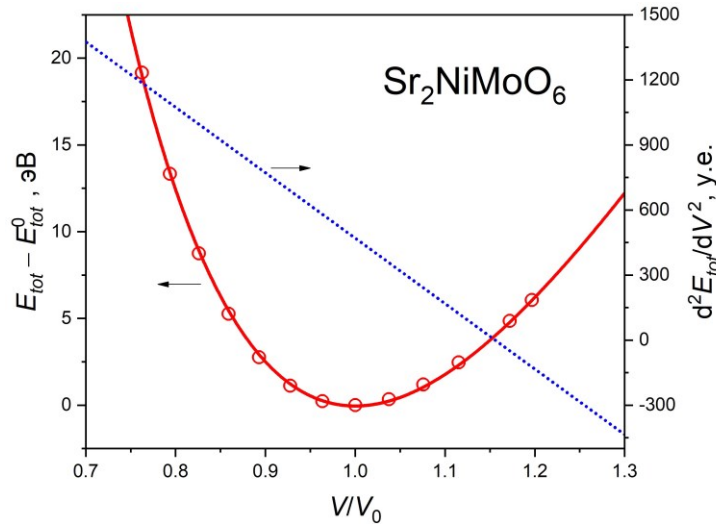


Рисунок 4.2.3 – Зависимость полной энергии расчетной ячейки  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  от её относительного объема  $V/V_0$ . Точками показаны полученные в расчетах значения энергии, тогда как сплошная линия соответствует результату фитинга по уравнению Бёрча-Мурнагана. Вторая производная по объему также приведена на рисунке

Легко видеть, что рассматриваемый оксид является стабильным к внешним вариациям объема. Также необходимо отметить несимметричное поведение ветвей кривой  $E_{tot} = f(V)$ , что связано с зависимостью модуля упругости  $B_0$  от давления. Соответствующие количественные оценки можно сделать, аппроксимировав полученные точки уравнением Бёрча-Мурнагана:

$$E_{tot}(V) = E_{tot}^0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + 2 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 3 - 2 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (4.2.6)$$

где  $V_0$  – объем расчетной ячейки, соответствующий минимальному значению энергии  $E_{tot}^0$ , а  $B'_0$  – производная модуля упругости  $B_0$  по давлению. Результаты фитинга представленного на рисунке 4.2.3 массива точек приведены там же. Видно, что теоретическая кривая прекрасно описывает зависимости  $E_{tot} = f(V)$ , полученные в рамках первопринципных расчетов. Результирующее значение модуля упругости при 0 К составило 135 ГПа, что хорошо согласуется с литературными данными [118].

Полученные для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  кривые  $E_{tot} = f(V)$  были использованы в дальнейшем при вычислении термодинамических функций рассматриваемого кристалла в рамках модели Дебая. Главным параметром этой модели является температура Дебая  $\Theta_D$ . Рассчитанная по уравнению

(3.4.7) зависимость величины  $\Theta_D$  от температуры для сложного оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  представлена на рисунке 4.2.4(a).

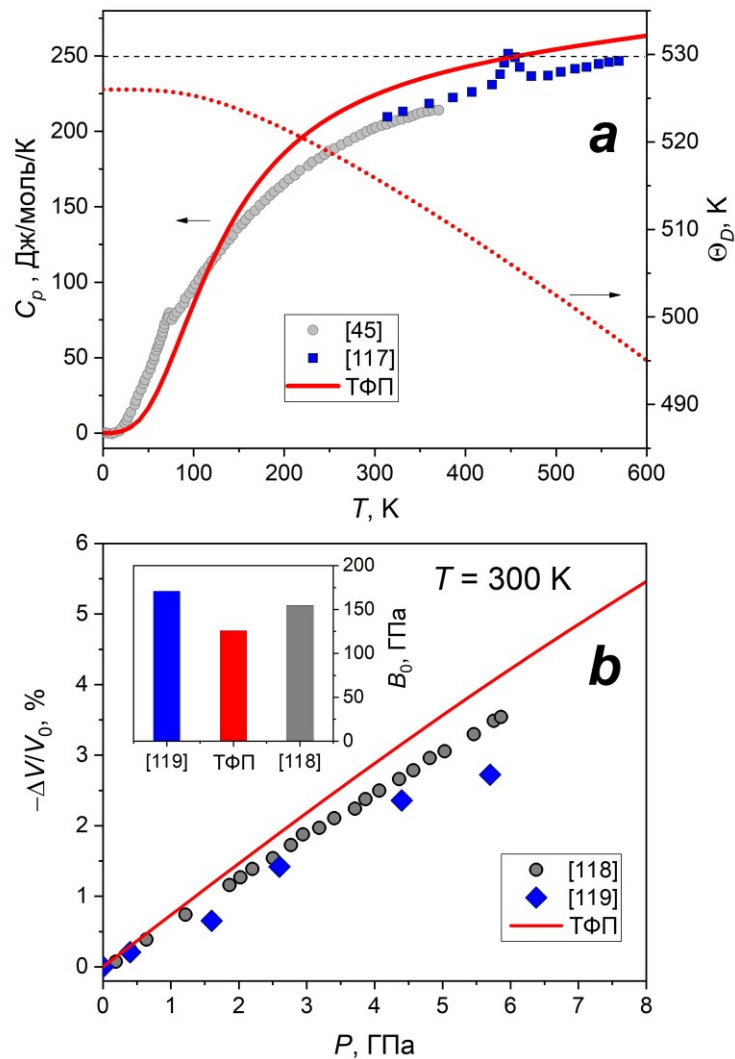


Рисунок 4.2.4 – Зависимость температуры Дебая  $\Theta_D$  и изобарной теплоемкости  $C_p$  оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  от температуры (a) и относительное изменение объема его элементарной ячейки с ростом давления при 300 К (b). Точками обозначены экспериментальные результаты, полученные в работах [45,117-119], красные линии соответствуют теоретическим предсказаниям. Пунктирная линия на панели (a) обозначает высокотемпературный статистический предел теплоемкости Дюлонга-Пти. Вставка на панели (b) показывает рассчитанную в рамках настоящей работы величину модуля упругости для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , а также уже опубликованные значения [118,119]

Видно, что при нагревании происходит уменьшение температуры Дебая, что согласуется с опубликованными ранее первопринципными исследованиями других двойных перовскитов [120]. Наблюдаемая зависимость может быть объяснена сильным уменьшением второй производной энергии по объему при расширении кристалла (см. рисунок 4.2.3), которая перекрывает конкурирующую тенденцию роста температуры Дебая с увеличением объема,

следующую из математической записи формулы (3.4.7). Здесь следует отметить, что величина  $\Theta_D$  является в большей степени расчетным параметром, чем реальной физической сущностью [116]. Тем не менее, как видно из представленных на рисунке 4.2.4(a) данных, полученные с её помощью оценки хода теплоемкости  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  при постоянном атмосферном давлении представляются более чем удовлетворительными. Так, рассчитанная величина  $C_p \approx 224$  Дж/моль/К при  $T = 300$  К, что всего на  $\sim 10$  % отличается от значения, измеренного в работе [117]. Кроме того, приближение Дебая адекватно воспроизводит экспериментальные барические зависимости относительного изменения объема оксида  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , рисунок 4.2.4(b). Необходимо добавить, что в рамках проделанных расчетов удалось получить близкие к экспериментальным [118,119] численные значения модуля упругости при температуре 300 К, что также показано на вставке рисунка 4.2.4(b). Учитывая доминирование колебательного вклада в теплоемкость при высоких температурах, а также близость атомных масс элементов переходных металлов в ряду  $M = \text{Ti} \rightarrow \text{Cu}$  следует ожидать, что термодинамические свойства других молибдатов из серии  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  также будут адекватно воспроизводиться моделью Дебая.

Таким образом, проделанные вычисления позволяют заключить, что выбранные приближения при моделировании электронной и кристаллической структуры сложнооксидных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  являются адекватными. Более того, получен ряд качественных и полуколичественных результатов, находящих непосредственное подтверждение в эксперименте. Предполагается, что исследование других физико-химических характеристик рассматриваемых материалов первопринципными методами также будет коррелировать с экспериментальными наблюдениями. Особенную важность представляет корректное описание электронной зонной структуры, поскольку она напрямую определяет транспортные свойства исследуемых соединений. Соответствующие результаты приведены в следующем разделе.

### 4.3 Электронная и магнитная структура бездефектных молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$

При рассмотрении электронного строения кристаллических материалов, содержащих в своем составе ионы с неспаренными электронами, необходимо учитывать пространственную ориентацию суммарного спина этих ионов, а также их взаимное расположение в решетке, то есть магнитную структуру вещества. На рисунке 4.3.1 схематически приведены возможные конфигурации спинов атомов переходных элементов для кубических двойных перовскитов. Следует отметить, что неколлинеарный магнетизм в рамках настоящей работы не рассматривался, так как он характерен для двойных перовскитов, содержащих более тяжелые элементы в своем составе [121]. Кроме того, предполагалось, что атомы молибдена в бездефектных оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  являются немагнитными, т.е. обладают незаполненной 4d-оболочкой, либо двумя спаренными электронами, что отвечает формальным степеням окисления 6+ и 4+, соответственно.

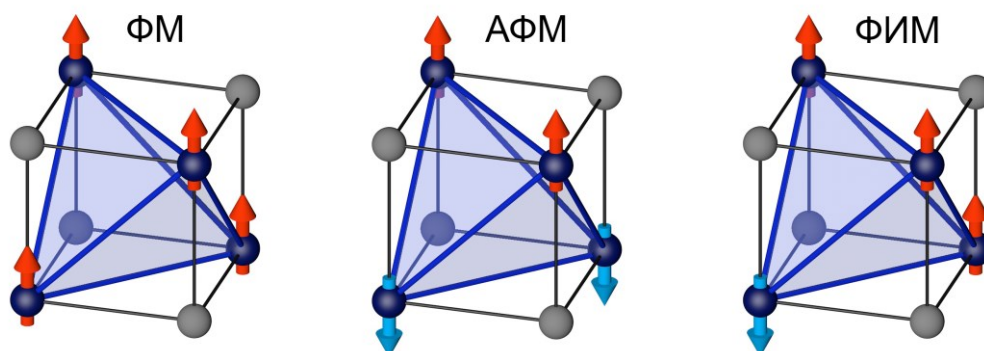


Рисунок 4.3.1 – Возможные ориентации спинов в пространстве (то есть магнитная структура) в кристаллической решетке исследуемых двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Для удобства восприятия на рисунке приведены только узлы В-подрешетки. Магнитные ионы обозначены темно-синим цветом, тогда как ионы молибдена – серым

Можно видеть, что для рассматриваемых соединений существуют три основных типа расположения спинов: ферромагнитное (ФМ), антиферромагнитное (АФМ), а также ферримагнитное (ФИМ) [122]. Поэтому полная электронная энергия для каждого молибдата  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  была рассчитана в рамках ФМ, АФМ и ФИМ упорядочений. Было показано, что в ходе релаксации ФИМ структуры происходит переворот одного из спинов, в результате чего конкретный оксид приобретает либо ферро-, либо антиферромагнитный порядок. На рисунке 4.3.2(a) приведены полученные результаты по энергиям  $E_{tot}^{\text{FM}}$  и  $E_{tot}^{\text{AFM}}$  для ФМ и АФМ структур, соответственно; эти данные в целях удобства восприятия были перестроены в виде разностной энергии  $\Delta E_{tot}^{\text{mag}} = E_{tot}^{\text{FM}} - E_{tot}^{\text{AFM}}$ , нормированной на 1 атом.

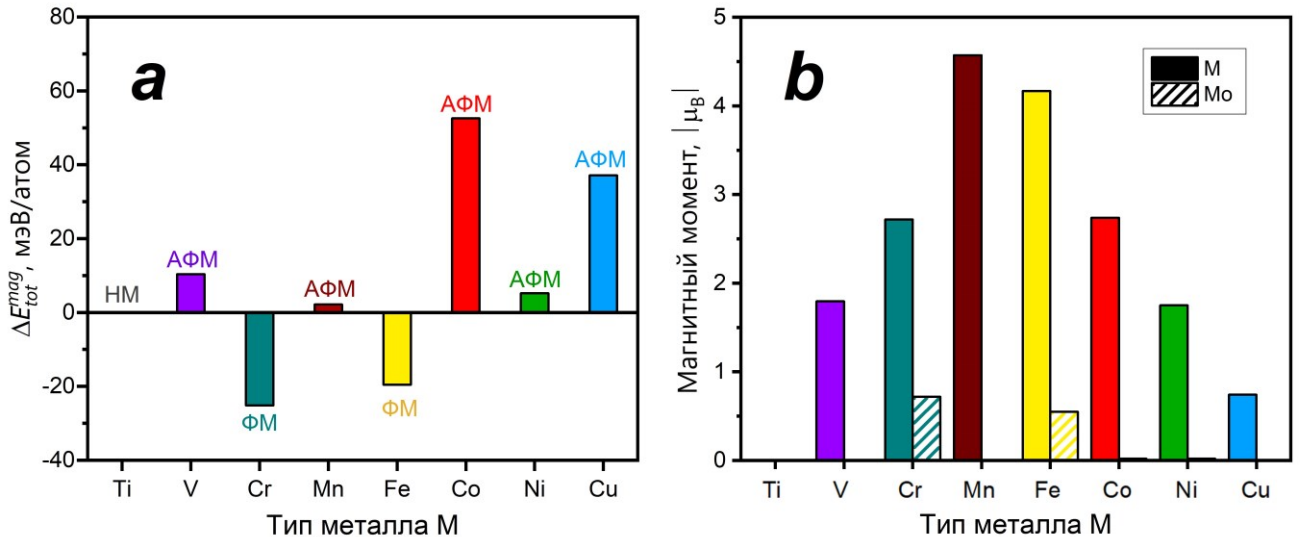


Рисунок 4.3.2 – Разность полных энергий ферро- и антиферромагнитных структур (a) и характерные магнитные моменты на ионах переходных металлов M и молибдена (b) для оксидов  $Sr_2MMoO_6$ . Наиболее устойчивые магнитные структуры также показаны на рисунке

Видно, что в зависимости от количества 3d-электронов у атома переходного элемента M величина  $\Delta E_{tot}^{mag}$  меняет свой знак, что однозначно коррелирует со стабильностью ФМ ( $\Delta E_{tot}^{mag} < 0$ ) или АФМ ( $\Delta E_{tot}^{mag} > 0$ ) магнитных структур двойных перовскитов  $Sr_2MMoO_6$ . При этом оксид  $Sr_2TiMoO_6$  оказывается полностью немагнитным (НМ), поскольку для него  $\Delta E_{tot}^{mag} = 0$ , что указывает на одинаковую степень окисления 4+ для обоих атомов в B-подрешетке. Полученный результат полностью согласуется с имеющимися экспериментальными данными по этой системе (см. таблицу 1.5.1). В свою очередь, остальные молибдаты уже обладают определенным магнитным порядком. Так, установлено, что оксиды  $Sr_2FeMoO_6$  и  $Sr_2CrMoO_6$  стабильны в ферромагнитной конфигурации, тогда как для V-, Mn-, Co-, Ni- и Cu-содержащих соединений более характерны антиферромагнитные упорядочения. В целом результаты расчетов согласуются с известными из литературы данными (см. таблицу 1.5.1) по магнитным структурам материалов  $Sr_2MMoO_6$ . Тем не менее, необходимо отметить, что согласно экспериментам,  $Sr_2VMoO_6$ , как и  $Sr_2TiMoO_6$ , является немагнитным металлом [39]. Однако измерения магнитной восприимчивости изоструктурного  $Ca_2VMoO_6$  при низких температурах обнаруживают характерный для неспаренных электронов магнитный момент [39]. По-видимому, уже при гелиевых температурах  $Sr_2VMoO_6$  испытывает фазовый переход по типу “металл-изолятор”. Соответственно, при нагревании этот состав начинает проявлять парамагнетизм Паули, характерный для металлических проводников.

Определенный интерес представляет оценка магнитных моментов на атомах переходных металлов в кристаллической структуре  $Sr_2MMoO_6$ . Соответствующие данные для всех исследуемых соединений представлены на рисунке 4.3.2(b). Как можно видеть, рост числа



3d-электронов на внешних орбиталях элемента М приводит к экстремальному характеру зависимости магнитного момента с выраженным максимумом в случае  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ . В целом, наблюдаемые изменения согласуются с общепринятыми представлениями о заполнении электронами 3d-орбиталей. В ряде случаев ( $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  [76],  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [123],  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  [72],  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  [71]) рассчитанные магнитные моменты находятся в количественном согласии с экспериментальными значениями. В то же время величина моментов на атомах хрома и меди существенно отличается от ранее опубликованной [31,32]. Вероятно, это связано с существенной концентрацией структурных дефектов, характерной для  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ , а также Ян-Теллеровской природой иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Куда более интригующим кажется факт намагничивания ионов молибдена для Cr- и Fe-содержащих молибдатов, которое отчетливо коррелирует с устойчивостью ферромагнитной структуры в этих соединениях. Скорее всего, полученный результат указывает на сильную гибридизацию электронных состояний переходных металлов и молибдена, в результате чего на атомах последнего возникают неспаренные 4d-электроны. Чтобы понять, насколько важную роль здесь играет химическая природа переходного элемента М, необходимо рассмотреть распределение электронных состояний по энергиям в некотором кристалле “сравнения”. В качестве последнего целесообразно использовать одинарный перовскит  $\text{SrMoO}_3$ ; соответствующие данные представлены на рисунке 4.3.3.

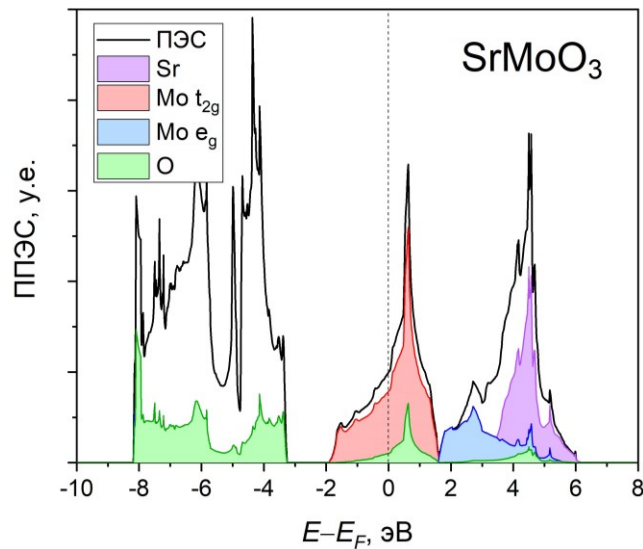


Рисунок 4.3.3 – Полная и парциальные плотности электронных состояний для кубического перовскита  $\text{SrMoO}_3$ . Вертикальная пунктирная линия отмечает положение уровня Ферми

Как можно видеть, уровень Ферми в  $\text{SrMoO}_3$  располагается на склоне относительно широкой зоны, в результате чего данное соединение оказывается классическим металлом. Разложение ПЭС на соответствующие парциальные вклады от индивидуальных атомов (ППЭС) позволяет установить, что проводящие свойства в оксиде  $\text{SrMoO}_3$  в основном обеспечивают  $t_{2g}$  состояния молибдена, тогда как  $e_g$  орбитали, вследствие расщепления октаэдрическим кристаллическим



полем, смещаются выше по энергетической шкале. При этом валентная зона, сформированная состояниями кислорода, находится на  $\sim 3$  эВ ниже уровня Ферми, и следовательно, не может принимать участие в явлениях переноса, как и вышележащие уровни стронция. Важно отметить, что зонная структура  $\text{SrMoO}_3$  предполагает отсутствие спиновой поляризации, т.е. два 4d-электрона ионов молибдена как бы эффективно “размазаны” по кристаллу, образуя широкую зону проводимости. Это позволяет предполагать, что перенос одного или двух из этих электронов на внешние оболочки других элементов будет в первом приближении приводить только к сдвигу уровня Ферми относительно энергетической  $t_{2g}$  полосы Mo, то есть будет происходить акцепторное допирование  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . В свою очередь, электронные состояния 3d-металлов M также будут расщепляться кристаллическим полем и, в зависимости от ширины расщепления, смещать уровень Ферми, забирая зарядовую плотность с ионов молибдена на себя. Приведенные на рисунке 4.3.4 спектры ПЭС всех исследуемых сложнооксидных молибдатов, рассчитанные для высокосимметричных кубических ячеек со структурой двойного перовскита, показывают, что на качественном уровне сделанное предположение является верным.

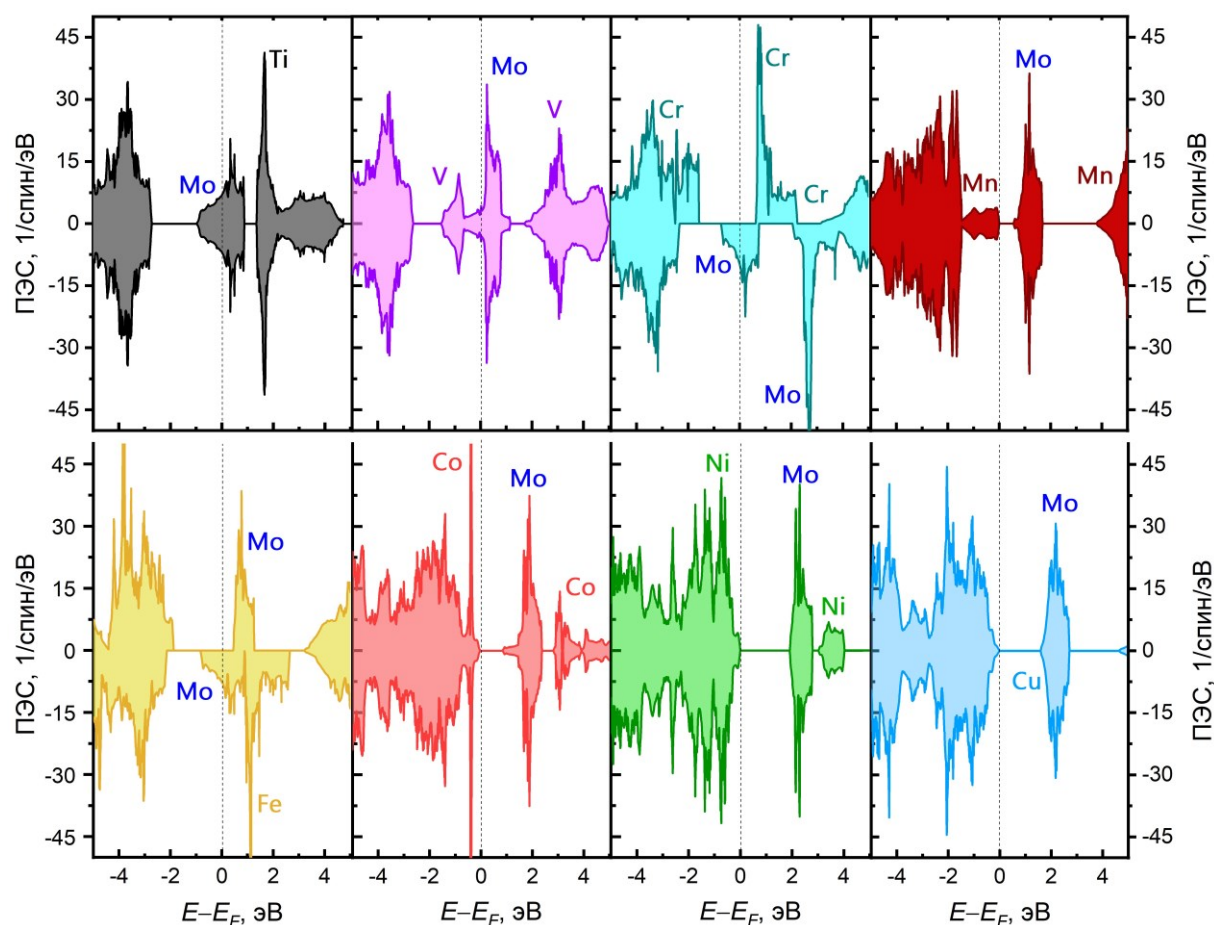


Рисунок 4.3.4 – Плотности электронных состояний молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  в наиболее стабильной магнитной конфигурации. Отрицательные значения ПЭС соответствуют состояниям электронов с перевернутым спином. Вертикальная пунктирная линия отмечает положение уровня Ферми. Вклады от различных катионов в полную ПЭС также схематически показаны

Как можно видеть, в зависимости от числа 3d-электронов уровень Ферми  $E_F$  очень немонотонно перемещается по энергетической шкале. Так, для ранних переходных элементов (Ti, V, Cr) характерно положение  $E_F$  внутри зоны проводимости. Напротив, позиция  $E_F$  в случае Mn-, Co-, Ni- и Cu-содержащих молибдатов лежит у края валентной зоны. Таким образом, по результатам расчетов оксид  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  оказался немагнитным металлом,  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  – ферромагнитными полуметаллами,  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  – антиферромагнитным металлом, а  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$  – широкозонными АФМ полупроводниками. Обобщенные данные по электронной и магнитной структуре молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  и  $\text{SrMoO}_3$ , включая значения ширины запрещенной зоны, а также соответствующее сравнение с экспериментом представлены для всех исследуемых соединений в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1 – Электронные и магнитные свойства молибдатов со структурой перовскита и двойного перовскита по результатам первопринципных расчетов. Соответствующие экспериментальные значения [30-32,39,60,57,70-73,76-78,123] приведены в скобках

Состав	Ширина запрещенной зоны, эВ	Магнитная структура	Магнитные моменты, $\mu_B$	
			$\mu(\text{M})$	$\mu(\text{Mo})$
$\text{SrMoO}_3$	0.0 (0.0)	НМ (Паули ПМ)	–	0.0 (0.0)
$\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$	0.0 (0.0)	НМ (Паули ПМ)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
$\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$	0.09 (0.0)	АФМ (Паули ПМ)	1.797 (0.0)	0.0 (0.0)
$\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$	0.0 (0.0 – 0.1)	ФМ (ФМ)	2.72 (0.8)	0.72
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	0.53 (0.5)	АФМ (АФМ)	4.573 (4.2)	0.0
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	0.0 (0.0)	ФМ (ФМ)	4.17 (4.1)	0.55 (0.2-0.5)
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$	1.2 (–)	АФМ (АФМ)	2.74 (2.42)	0.02
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	1.8 (2.1)	АФМ (АФМ)	1.751 (1.9)	0.02
$\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$	1.55 (1.76)	АФМ (АФМ)	0.823 (2.0)	0.0

Видно, что проведенные первопринципные расчеты, учитывая относительную простоту используемого функционала, адекватно воспроизводят основные особенности электронного строения исследуемых соединений. Обращает на себя внимание несоответствие зонной структуры  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  его проводящим свойствам – в расчете данный оксид получился металлом, тогда как согласно экспериментам, должен быть узкозонным полупроводником [70]. Вероятно, обнаруженное расхождение вызвано определенной разупорядоченностью кристаллической структуры этого материала. Влияние соответствующего фактора на электронные и термодинамические свойства будет обсуждаться в следующих разделах.

Одним из важных индикаторов особенностей внутреннего электронного строения вещества является его способность взаимодействовать с оптическим излучением. Так, металлы преимущественно поглощают весь видимый спектр, тогда как полупроводники и диэлектрики начинают поглощать кванты света только с определенного значения энергии последних, что, в свою очередь, диктуется шириной межзонных переходов в твердом теле [124]. Поэтому представляет интерес расчет оптических свойств исследуемых молибдатов; оценка соответствующих коэффициентов поглощения  $\alpha$  как функций от длины волны падающего электромагнитного излучения для всех рассматриваемых соединений приведена на рисунке 4.3.5.

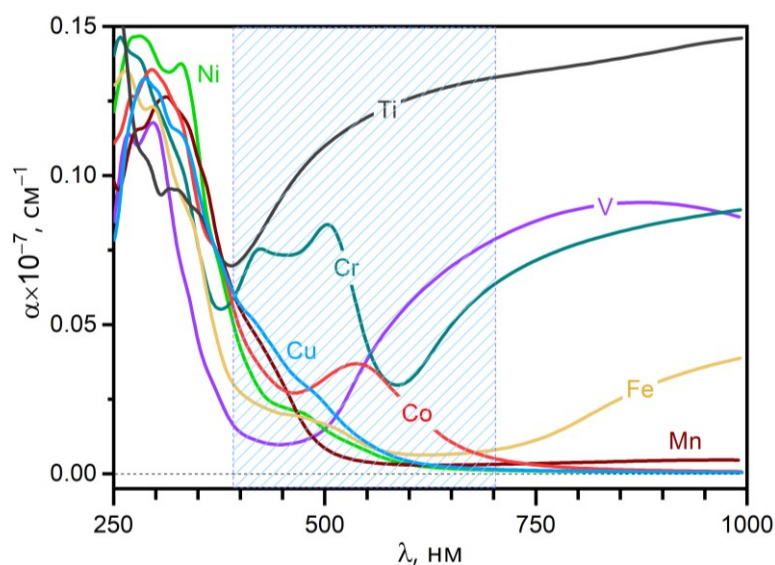


Рисунок 4.3.5 – Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от длины волны падающего электромагнитного излучения для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{M}\text{MoO}_6$ . Синяя заштрихованная область соответствует видимому диапазону длин волн

Как можно видеть, все рассматриваемые материалы интенсивно поглощают свет в ультрафиолетовой (УФ) спектральной области. В то же время молибдаты  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  демонстрируют сильное поглощение даже в инфракрасном (ИК) участке спектра, что объясняет черный цвет этих веществ. Напротив, Mn-, Ni-, Co- и Cu-содержащие двойные перовскиты демонстрируют резкое снижение коэффициента поглощения с ростом  $\lambda$ , что согласуется с полупроводниковыми свойствами данных соединений. Интересно сопоставить экспериментальную цветность указанных материалов с рассчитанными методом ТФП значениями  $\alpha$ . Так, известно, что оксид  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  является ярко-желтым [35],  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_6$  – темно-красным [31], а  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  темно-бурые [70]. Из рисунка 4.3.5 видно, что численные значения коэффициентов поглощения согласуются с этими данными. В частности,  $\alpha$  спадает практически до 0 для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  около 600 нм – границы желтого цвета. Для случаев, когда  $M = \text{Co}$  и  $M = \text{Cu}$  эти цифры выше, в результате чего их окраска смещается в сторону более красной, что также соответствует экспериментам.

Анализируя результаты, представленные на рисунке 4.3.4 и в таблице 4.3.1, можно заключить, что проделанные расчеты на качественном уровне воспроизводят наблюдаемый в эксперименте тренд немоного изменения проводимости оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  в ряду  $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Cu}$ . Тем не менее, руководствуясь одними лишь спектрами ПЭС затруднительно предположить глубинные причины возникновения обозначенной зависимости. В свою очередь, локальное распределение энергетических зон переходных металлов  $\text{M}$  и  $\text{Mo}$  как функция параметров кристаллического поля и величины обменного взаимодействия может пролить свет на указанные особенности электронного строения молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Поэтому представляет определённый интерес разложение ПЭС на парциальные вклады от отдельных атомов в цепочках  $-\text{M}-\text{O}-\text{Mo}-$ , отвечающих за электронный транспорт в исследуемых соединениях. Соответствующие результаты представлены на рисунке 4.3.6.

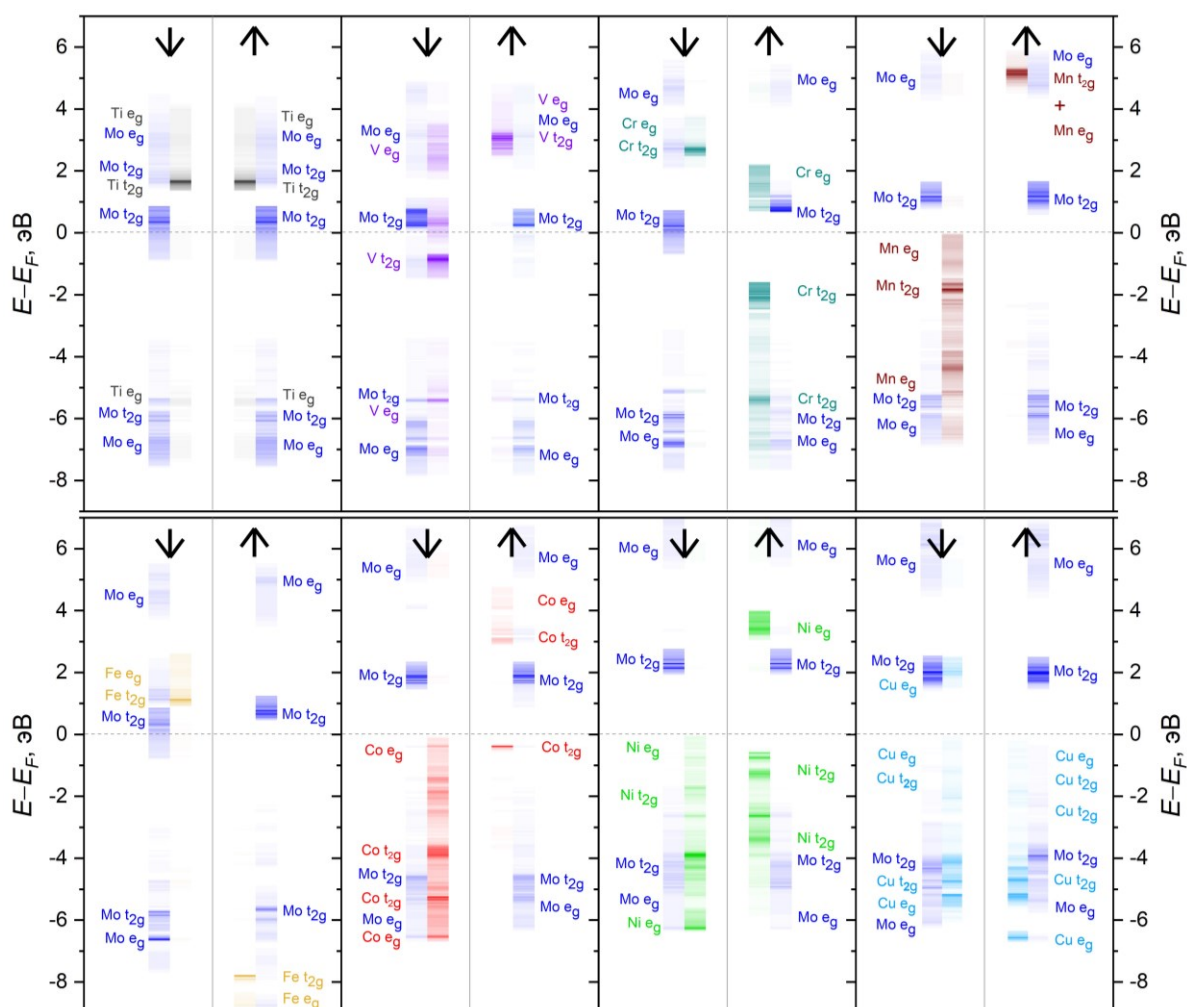


Рисунок 4.3.6 – Энергетическое распределение пространственно-разрешенных проекций электронных состояний в атомной цепочке  $-\text{M}-\text{O}-\text{Mo}-$  для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (для упрощения восприятия состояния кислорода не представлены на рисунке). Различные проекции спина показаны соответствующей стрелкой. Цветовая интенсивность штриховки указывает на весовой вклад конкретного состояния. Горизонтальный пунктир отмечает положение уровня Ферми на энергетической шкале. На рисунке также показана угловая симметрия состояний

Как можно видеть, распределение по энергии электронных состояний различной симметрии в зависимости от природы 3d-металла М носит сложный характер. Вместе с тем, следует отметить несколько общих моментов, свойственных всем рассматриваемым соединениям. Во-первых, именно  $t_{2g}$  орбитали молибдена формируют зону проводимости в  $Sr_2MMoO_6$ . При этом для V- и Cu-содержащих молибдатов наблюдается частичная гибридизация электронных уровней переходных металлов и молибдена в области энергий выше уровня Ферми. Для  $Sr_2VMoO_6$  подобное поведение согласуется с литературными данными [39]. С другой стороны, в случае  $Sr_2CuMoO_6$  ППЭС Mo  $t_{2g}$  орбиталей существенно нивелирует вклад Cu  $e_g$  уровней в зону проводимости, вследствие чего влиянием последних на соответствующий участок энергетического спектра целесообразно пренебречь. Также необходимо подчеркнуть, что для всех исследованных соединений  $e_g$  состояния молибдена оказываются сильнее сдвинутыми вглубь зоны проводимости по сравнению со случаем простого перовскита  $SrMoO_3$  (см. рисунок 4.3.4). Данный результат является закономерным, поскольку среднее эффективное расстояние между двумя атомами Mo в решетке  $Sr_2MMoO_6$  увеличивается примерно вдвое по сравнению с исходным  $SrMoO_3$ . В противоположность расположению орбиталей молибдена, электронные состояния 3d-металлов в  $Sr_2MMoO_6$  размещаются по шкале энергии более разнообразно. Так, обращает на себя внимание соответствующий размер зон. Можно заметить, что для оксидов с относительно большой запрещенной щелью состояния электронов переходного элемента М распределены в более широком энергетическом интервале внутри валентной зоны, что способствует смещению уровня Ферми к её потолку. Напротив, в металлоподобных молибдатах  $Sr_2FeMoO_6$  и  $Sr_2CrMoO_6$ , а также  $Sr_2VMoO_6$  наблюдаются узкие пики электронных состояний в области низких энергий, которые уже не способны так сильно влиять на величину  $E_F$ . Несколько иные свойства проявляет  $Sr_2TiMoO_6$ , поскольку ионы  $Ti^{4+}$  формально не обладают 3d-электронами, а значит, и соответствующий вклад в валентную зону практически нивелирован. Тем не менее, Ti-содержащий молибдат также удовлетворяет обозначенному выше правилу. Чем сильнее локализованы 3d-электроны в глубине энергетической области заполненных состояний (в пределе, они там отсутствуют), тем менее сдвинут уровень Ферми из зоны проводимости, сформированной  $t_{2g}$  состояниями молибдена, относительно его положения в исходном  $SrMoO_3$ . В этой связи следует отметить, что ключевыми параметрами при оценке зонной структуры перовскитоподобных кристаллов, содержащих в своем составе переходные металлы, являются константы обменного взаимодействия [125] и расщепления кристаллическим полем [126]. В литературе часто встречаются расчеты этих величин, в том числе, с использованием методов ТФП [126]. Однако, как можно заметить из представленных на рисунке 4.3.7 данных, подобные оценки для большинства молибдатов  $Sr_2MMoO_6$  сделать достаточно затруднительно. В первую очередь это связано с очень сложным распределением ППЭС 3d-электронов по энергетической

шкале. Наиболее легко интерпретируемая зависимость обнаруживается для случая  $M = Fe$ . Так, видно, что для оксида  $Sr_2FeMoO_6$  величина энергии расщепления кристаллическим полем невелика и составляет  $\sim 0.5$  эВ. Напротив, обменное расщепление огромно – соответствующий параметр принимает значения  $\sim 9$  эВ для  $t_{2g}$  уровней и более 10 эВ для  $e_g$  уровней. Тем не менее, столь значительная разница не обнаруживается в случае других молибатов – как металлоподобных, так и полупроводниковых. Следовательно, однозначных выводов о связи степени расщепления энергетических уровней и результирующим характером проводимости двойных перовскитов  $Sr_2MMoO_6$  на основании полученных данных сделать нельзя.

Таким образом можно заключить, что основным фактором, определяющим ключевые особенности зонной структуры перовскитоподобных молибатов  $Sr_2MMoO_6$  вблизи уровня Ферми, является степень локализации 3d-орбиталей элемента  $M$  в глубине валентной зоны. При этом введение переходных металлов в кристаллическую решетку  $SrMoO_3$  всегда будет приводить к ухудшению его электропроводящих свойств. Однако величина этого эффекта может существенно различаться. Соответственно, появляется возможность рационального дизайна Mo-содержащих материалов. Именно, для минимального воздействия на проводимость  $SrMoO_3$ , замещающие катионы должны создавать как можно более локализованные электронные уровни в глубине валентной зоны. Необходимо также отметить, что данный вывод сделан на основании спектров ПЭС и ППЭС для идеальных кубических молибдатов, вследствие чего введение дефектов может внести определенные коррективы. Так, например, металлоподобная зонная структура  $Sr_2CrMoO_6$  вместе с высоким магнитным моментом на атомах хрома не соответствуют эксперименту, как уже было отмечено ранее [32,70]. Можно предполагать, что учет атомарных дефектов поможет существенно улучшить предсказания теории.



## Глава 5. Влияние атомарных дефектов на электротранспортные свойства молибдатов

### 5.1 Энергетические характеристики дефектов кристаллической решетки

Рассчитанные из первых принципов энтальпии образования различных дефектов  $\Delta H_{f(i)}^0$  в GGA и GGA + U приближении представлены на рисунке 5.1.1 для всех рассматриваемых молибдатов кроме  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_{6-\delta}$ . Исключение Cu-содержащего оксида из процедуры расчета энергетических характеристик дефектообразования связано со сложностями экспериментального получения  $\text{Sr}_2\text{CuMoO}_{6-\delta}$  при атмосферном давлении, и как следствие, отсутствием целесообразности его практического использования [31].

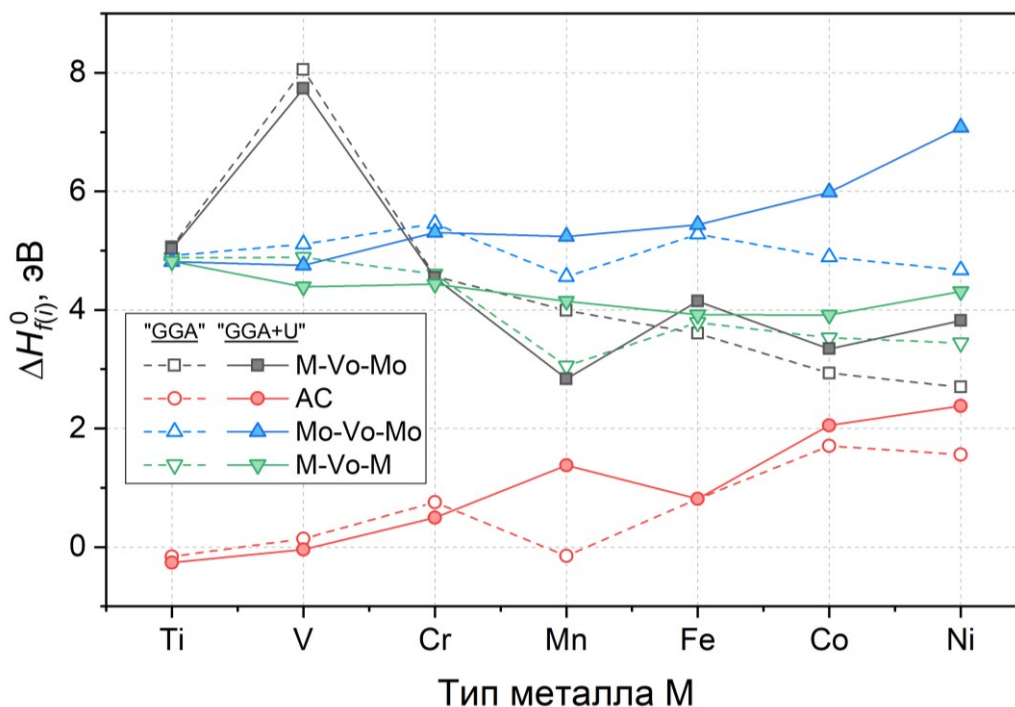


Рисунок 5.1.1 – Энтальпии образования дефектов  $\Delta H_{f(i)}^0$  в кристаллической структуре молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co}$  и  $\text{Ni}$ . Численные значения, полученные в рамках GGA приближения, показаны выколотыми символами. Линии приведены для удобства восприятия

Как можно видеть, введение  $U_{\text{eff}}$  поправки для некоторых 3d-металлов практически не влияет на итоговую величину  $\Delta H_{f(i)}^0$ . Исключением являются составы  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mn, Co, Ni}$ . Так, в случае  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  расчет с использованием функционала GGA дает очень низкую величину энтальпии образования антисайт дефектов  $\Delta H_{f(\text{AC})}^0$ , что противоречит структурным данным [36] и может быть исправлено при учете параметра  $U_{\text{eff}}$ . В свою очередь, молибдаты  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  обладают большим количеством 3d-электронов, в результате чего влияние

величины  $U_{\text{eff}}$  оказывается очень существенным. Поэтому рассчитанные в рамках GGA+U формализма энтальпии  $\Delta H_{f(i)}^0$  еще раз подтверждают важность учета межэлектронного взаимодействия при теоретическом изучении сильно-коррелированных систем [103].

Полученные данные по энтальпиям дефектообразования помогают объяснить ряд экспериментально наблюдаемых структурных особенностей сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . В частности, отрицательные или близкие к нулю значения  $\Delta H_{f(\text{AC})}^0$  для  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_{6-\delta}$  согласуются с разупорядоченной В-подрешеткой этих молибдатов [30]. Напротив, большая положительная величина  $\Delta H_{f(\text{AC})}^0$  в случае  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  коррелирует с высокой степенью катионного порядка в указанных соединениях. Как можно заметить, образование кислородных вакансий вблизи антисайт дефектов подчиняется определенной закономерности: для конфигурации М–Vо–М соответствующая энтальпия  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{M}-\text{M})})}^0$  является практически константой. Напротив, величина  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{Mo})})}^0$  существенно возрастает в ряду  $\text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$ . По-видимому, наблюдаемые тенденции могут быть объяснены совокупным влиянием антисайт дефектов и кислородных вакансий. Действительно, с ростом количества 3d-электронов на атомах переходного элемента М характерные значения  $\Delta H_{f(\text{AC})}^0$  возрастают. Точно также изменяются энтальпии  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{Mo})})}^0$ . Следовательно, отрыв атома кислорода из конфигурации Mo–O–Mo требует приблизительно одинаковых энергозатрат, около 4.5 эВ. Тестовые расчеты для сверхячейки  $\text{SrMoO}_{3-\delta}$  с идентичной концентрацией соответствующих дефектов дают очень близкую величину  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{Mo})})}^0 = 4.9$  эВ. В свою очередь, постоянные значения  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{M}-\text{M})})}^0$  могут быть объяснены синергетическим эффектом снижения энергии образования вакансий в цепочках М–O–М, как это имеет место для оксидов  $\text{LaMO}_3$  [105,127,128], и одновременным повышением величины  $\Delta H_{f(\text{AC})}^0$ . Гораздо интереснее ведут себя энтальпии образования вакансий в регулярных узлах,  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})}^0$ . Как можно заметить, полученная зависимость этого параметра от природы 3d-металла М носит экстремальный характер. Чтобы понять причину столь необычного поведения, рассмотрим возникающие изменения магнитных моментов  $\Delta\mu_i$  на прилежащих к вакансии атомах молибдена и переходного элемента М. Соответствующие данные представлены на рисунке 5.1.2. Видно, что наименьшая энергозатратность образования вакансий в случае  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  коррелирует с отсутствием изменений магнитных моментов на катионах В-подрешетки. Таким образом, Mn-содержащий молибдат оказывается наиболее восприимчивым к процессам деинтеркаляции кислорода из кристаллической структуры. В том случае, когда магнитные моменты атомов меняются, соответствующая энтальпия восстановления  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})}^0$  возрастает, причем степень увеличения согласуется с ростом  $\Delta\mu_i$ . Исключением из этой закономерности является V-содержащий двойной перовскит.



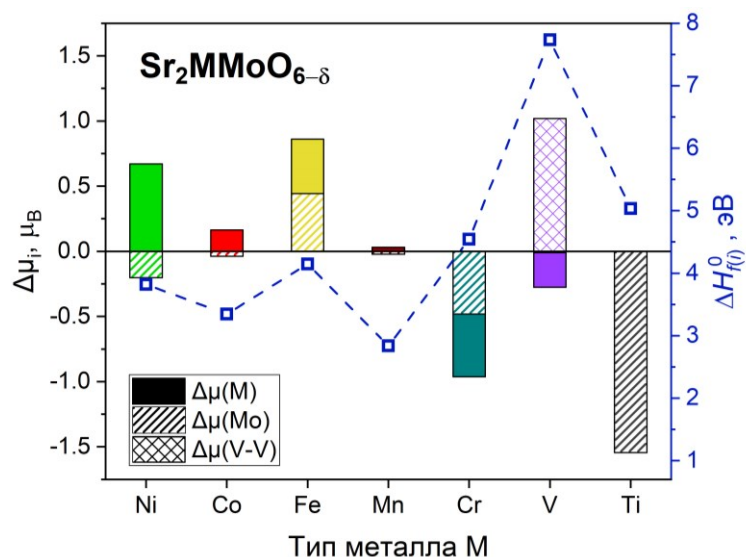


Рисунок 5.1.2 – Изменение магнитного момента  $\Delta\mu_i$  атомов M и Mo, координирующих кислородную вакансию в регулярной позиции, при образовании соответствующих дефектов в  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Штриховой линией показаны значения энтальпии  $\Delta H_f^0(V_{O(Mo-M)})$ . Также приведена величина  $\Delta\mu_i$  для конфигурации V–V<sub>O</sub>–V, рассчитанная относительно исходных значений магнитного момента атомов V в  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  с антисайт дефектом

Из рисунка 5.1.2 видно, что магнитный момент на ионах ванадия увеличивается в присутствии вакансии, тогда как аналогичная характеристика для атома молибдена в цепочке Mo–V<sub>O</sub>–V не изменяется. Данная особенность свидетельствует о понижении эффективной с.о. атомов ванадия, что является крайне энергозатратным процессом [128]. Интересно отметить, что в случае, когда образуется вакансия между двумя ионами ванадия, их магнитные моменты существенно снижаются (см. рисунок 4.4.2) относительно своих исходных значений в структуре  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  с антисайт дефектом. Следовательно, происходит восстановление молибдена; энергетическая емкость этого процесса меньше, как уже было указано ранее. Именно поэтому образование дефектной конфигурации Mo–V<sub>O</sub>–V оказывается столь невыгодным. Таким образом, полученные результаты показывают, что, процессы формирования дефектов кислородной подрешетки в регулярной катионной координации тесно связаны с вариациями эффективной степени окисления атомов Mo и M, причем величина соответствующих изменений напрямую влияет на энергозатратность выхода решеточного кислорода из кристаллов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ .

Дополнительную информацию о процессах дефектообразования в рассматриваемых соединениях можно получить из разностных карт электронной плотности. Соответствующие данные для образования кислородной вакансии в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в регулярной катионной координации представлены на рисунке 5.1.3.

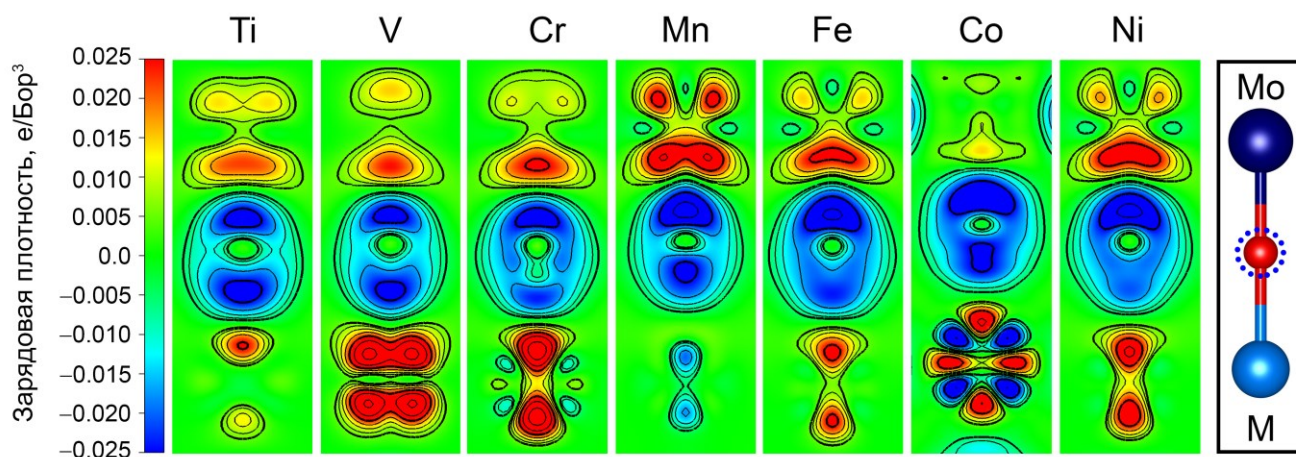


Рисунок 5.1.3 – Изменение зарядовой плотности вблизи атомов М и Мо, координирующих кислородную вакансию в регулярной позиции, при образовании соответствующих дефектов в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Цветовые вариации плотности для всех панелей приведены в одинаковом масштабе. Пространственное расположение атомов металлов и кислорода схематически показано на вставке. Контурные линии приведены для удобства восприятия

Как можно видеть, наблюдаемые изменения зарядовой плотности  $\Delta\rho$  в зависимости от природы элемента М однозначно коррелируют с соответствующими вариациями энтальпий  $\Delta H_f^0(V_{O(Mo-M)})$ . Именно, в случае V-содержащего молибдата электронная плотность вблизи атома ванадия существенно возрастает, тогда как для  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  величина  $\Delta\rho$  вблизи иона марганца даже немного уменьшается. Полученный результат согласуется с максимальной (М = V) и минимальной (М = Mn) величиной параметра  $\Delta H_f^0(V_{O(Mo-M)})$  в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Анализируя данные, приведенные на рисунке 5.1.3, можно также заметить, что локальные изменения зарядовой плотности вблизи атома кобальта, в отличие от остальных элементов М, демонстрируют выраженные пространственные искажения. Вероятно, возникновение вакансии в  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  приводит к существенному перераспределению электронов на 3d-орбиталях кобальта, что, однако, не оказывает влияние на близлежащие атомы молибдена. При этом для остальных молибдатов изменения  $\Delta\rho$  непосредственно вблизи вакансии и на атомах молибдена являются похожими – электронная плотность между двумя металлами уменьшается, аккумулируясь возле Мо. Следовательно, можно заключить, что ключевую роль в процессах образования вакансий, координированных разными катионами, играет способность ионов молибдена в структуре оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  принимать дополнительные электроны, т.е. восстанавливаться.

Как известно, в большинстве твердых кристаллических тел концентрация точечных дефектов даже при высоких температурах такова, что их влиянием друг на друга зачастую можно пренебречь [55]. Однако существует достаточно много оксидных соединений, в структуре которых могут содержаться дефекты, в частности, кислородные вакансии, в значительном (более

10 ат. %) количестве [129]. Ранее было установлено, что для корректного описания процессов дефектообразования в таких системах необходимо учитывать эффекты взаимодействия [130]. В свою очередь, как показывают эксперименты, исследуемые молибдаты могут обладать достаточно высокой кислородной нестехиометрией  $\delta$  при повышенных температурах (см. рисунок 1.4.1). Поэтому определенный интерес представляет оценка возможной кластеризации вакансий в двойных перовскитах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Здесь необходимо отметить, что ключевым параметром, определяющим взаимодействие между различными дефектами, является среднее эффективное расстояние между ними –  $\langle R_{\text{min}} \rangle$ . Поскольку величина  $\langle R_{\text{min}} \rangle$  по своей природе характеризует статистическое распределение вакансий, с точки зрения кристаллической структуры удобнее рассуждать в терминах ближайших координационных сфер (КС) вокруг условно выбранного опорного дефекта. На рисунке 5.1.4(a) в качестве примера показаны первые три КС, центрированные на произвольном атоме кислорода в решетке  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . Следует подчеркнуть, что влиянием взаимодействия дефектов друг на друга можно пренебречь, когда расстояние между ними превышает радиус второй/третьей КС [130].

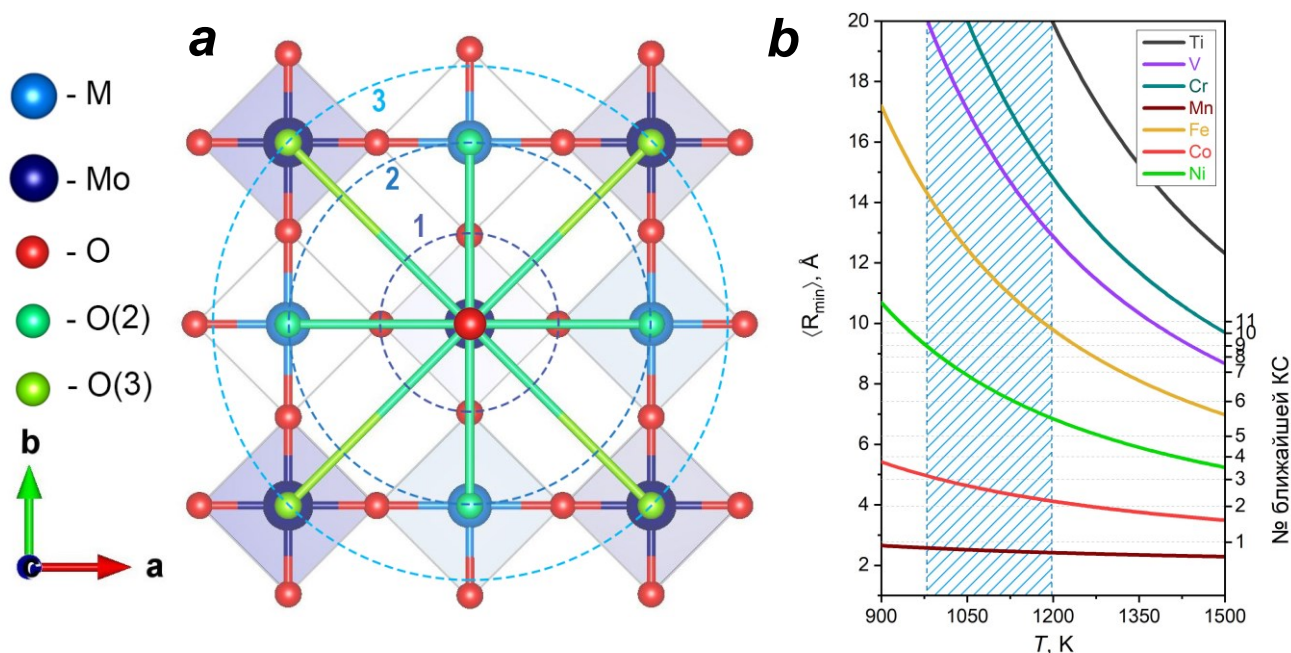


Рисунок 5.1.4 – Схематическое изображение первых трех координационных сфер условно выбранного атома кислорода в структуре двойного перовскита (a). Атомы М, Мо и кислородные позиции во второй (2) и третьей (3) КС также показаны на рисунке. Минимальное расстояние между двумя ближайшими вакансиями в кристаллической решетке молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в восстановительных условиях как функция от температуры и природы 3d-металла М (b). Выделенная область соответствует диапазону работы анодов СТ ТОТЭ. Также показаны характерные радиусы первых 11 координационных сфер условного дефекта

Количественные оценки величины  $\langle R_{\min} \rangle$  можно сделать, опираясь на модель дефектной структуры молибдатов в рамках формализма Крёгера-Винка. Следуя рассуждениям авторов [54] целесообразно рассматривать кристалл сравнения  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ , где в качестве регулярных позиций принимаются  $\text{Sr}_{\text{Sr}}^{\times}$ ,  $\text{M}_{\text{M}}^{\times}$ ,  $\text{Mo}_{\text{Mo}}^{\times}$  и  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ . В целях упрощения будем считать, что в исследуемой системе могут присутствовать только два вида дефектов – кислородные вакансии  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  с эффективным положительным зарядом +2 и делокализованные электроны  $e'$  с единичным отрицательным зарядом. Последнее предположение выглядит обоснованным, поскольку для всех исследуемых соединений зона проводимости является достаточно широкой (более 1 эВ) и процессами генерации поляронных носителей, в первом приближении, можно пренебречь. Тогда, реакцию образования вакансий можно записать как:



В рамках модели идеального раствора предполагается, что образовавшиеся вакансии случайно распределяются по доступным позициям в кристалле. Поэтому, пренебрегая возможными изменениями концентрации регулярных узлов  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ , закон действующих масс для реакции (5.1.1) может быть записан как:

$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta S_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0}{k_B} - \frac{\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0}{k_B T}\right) = n_e^2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \sqrt{P_{\text{O}_2}} , \quad (5.1.2)$$

где  $K_i$  обозначает константу равновесия реакции (5.1.1) для  $i$ -го молибдата,  $\Delta S_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0$  и  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0$  – стандартные изменения энтропии и энтальпии, а  $n_e$  – равновесную концентрацию электронов. Учитывая условие электронейтральности  $n_e = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ , выражение для равновесной концентрации вакансий можно выразить как:

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{P_{\text{O}_2}^{-1/6}}{4} \exp\left(\frac{\Delta S_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0}{3k_B} - \frac{\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0}{3k_B T}\right) . \quad (5.1.3)$$

Результат (5.1.3) широко известен в литературе и ранее неоднократно использовался при описании проводимости оксидов в сильно восстановительных газовых средах [131]. Как можно видеть, количество вакансий в рассматриваемой модели зависит от четырех параметров –  $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ,  $\Delta S_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0$  и  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0$ . Первые два, по сути, определяются внешними условиями. При этом парциальное давление кислорода в условиях работы анодов СТ ТОТЭ фактически тоже является функцией температуры. Так, для водорода с влажностью около 0.1 % численное значение  $P_{\text{O}_2}$  составляет около  $10^{-24}$  и  $10^{-26.5}$  атм при 1073 и 973 К, соответственно [132]. В свою очередь, энтальпию  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0$  можно непосредственно аппроксимировать результатами первопринципных расчетов (т.е. наименьшим значением  $\Delta H_{f(i)}^0$  для образования вакансий из представленных на рисунке 5.1.1). Вычисление энтропии  $\Delta S_{f(\text{V}_{\text{O}})_i}^0$  является, в общем случае, более сложной задачей;

тем не менее, из литературы известно, что для широкого ряда твердотельных реакций с участием газообразного кислорода характерные изменения энтропии лежат в диапазоне от 45 до 115 мэВ/К [133]. В качестве первого приближения целесообразно взять среднее значение  $\sim 80$  мэВ/К, которое часто используют при описании равновесий дефектов в сложных оксидах [49]. Соответственно, сделанные численные оценки параметров дефектообразования позволяют рассчитать зависимости концентраций вакансий от температуры в восстановительных условиях для всех рассматриваемых молибдатов.

Непосредственное вычисление среднего расстояния между дефектами подразумевает знание их эффективного распределения по кристаллической решетке. Как было указано ранее, подобное распределение в рамках предлагаемой модели носит случайный характер, а потому, целесообразно считать вакансии кислорода идеальным решеточным газом. Тогда, величину  $\langle R_{\min} \rangle$  можно вычислить по нижеприведенному выражению:

$$\langle R_{\min} \rangle = \sqrt[3]{\frac{V_{uc}}{[V_{O^{\bullet\bullet}}]}}, \quad (5.1.4)$$

где  $V_{uc}$  представляет собой объем элементарной ячейки молибдата. Подставляя уравнение (5.1.3) в формулу (5.1.4) можно получить функциональную зависимость  $\langle R_{\min} \rangle = f(T)$ ; соответствующие данные графически представлены на рисунке 5.1.4(b). Можно видеть, что природа переходного металла  $M$ , как и температура  $T$ , существенно влияют на эффективное среднее расстояние между ближайшими вакантными узлами кислорода. При этом полученные значения  $\langle R_{\min} \rangle$  попадают в первую КС только для  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ , что однозначно указывает на важность учета эффектов взаимодействия между вакансиями в этом соединении. Напротив, в случае остальных молибдатов пространственное распределение дефектов таково, что в области функционирования анодов СТ ТОТЭ соответствующим влиянием их друг на друга можно фактически пренебречь. Единственным исключением является оксид  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ , поскольку для него значения  $\langle R_{\min} \rangle$  уменьшаются с ростом температуры таким образом, что оказываются меньше радиуса второй КС при  $T > 1200$  К. Тем не менее, данный результат не представляет большого интереса в рамках настоящей работы, поскольку обозначенный температурный интервал выходит за границы рабочего диапазона СТ ТОТЭ. Следовательно, эффекты взаимодействия между кислородными вакансиями нехарактерны для большинства исследуемых соединений, в связи с чем последние можно обоснованно считать идеальными твердыми растворами различных точечных дефектов. Этот вопрос будет исследован более детально в дальнейших разделах.

## 5.2 Влияние дефектов на зонную структуру молибдатов

Результаты проведенных расчетов энергий образования различных дефектов показывают, что некоторые молибдаты могут обладать разупорядоченной кристаллической структурой (см. рисунок 5.1.1). В свою очередь, данные изменения могут существенно варьировать характер зонной структуры таких оксидов. Поэтому целесообразно оценить, насколько сильным может быть это влияние. Соответствующий расчет был сделан по аналогии с ранее описанным методом, опирающимся на кристалл сравнения  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$ . В качестве исходной предпосылки рассматривали равновесие между регулярными узлами и АС дефектами, которое в нотации Крёгера-Винка можно записать как:



где  $\text{Mo}_{\text{Mo}}^{\times}$  и  $\text{M}_{\text{M}}^{\times}$  обозначают регулярные узлы молибдена и металла М,  $\text{M}_{\text{Mo}}^{z_i^{\bullet}}$  и  $\text{Mo}_{\text{M}}^{z_i'}$  – соответствующую им пару антисайт дефектов, а индекс  $i$  пробегает весь ряд рассматриваемых 3d-металлов. Введение множителя  $z_i$  отражает тот факт, что в зависимости от природы  $i$ -го элемента М, основное зарядовое состояние ионов молибдена в исследуемых оксидах может отличаться. Следовательно, при образовании антисайт дефектов их эффективный заряд также будет зависеть от 3d-металла М. Необходимо отметить, что точное значение параметра  $z_i$  не является существенным, поскольку, согласно уравнению (5.2.1), в кристалле  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  всегда образуется пара АС дефектов. А значит, их равновесные концентрации равны, т.е.  $[\text{M}_{\text{Mo}}^{z_i^{\bullet}}] = [\text{Mo}_{\text{M}}^{z_i'}] = [\text{АС}]$ , что исключает необходимость рассмотрения данного типа частиц в общем условии электронейтральности. Тогда, концентрацию последних можно определить из баланса узлов ( $[\text{M}_{\text{M}}^{\times}] = [\text{Mo}_{\text{Mo}}^{\times}] = 1 - [\text{АС}]$ ) и закона действующих масс:

$$K_{\text{АС}i} = \exp\left(\frac{-\Delta H_{f(\text{АС})i}^0}{k_B T}\right) = \frac{[\text{M}_{\text{Mo}}^{z_i^{\bullet}}][\text{Mo}_{\text{M}}^{z_i'}]}{[\text{M}_{\text{M}}^{\times}][\text{Mo}_{\text{Mo}}^{\times}]} = \frac{[\text{АС}]^2}{(1 - [\text{АС}])^2} , \quad (5.2.2)$$

где  $\Delta H_{f(\text{АС})i}^0$  обозначает энтальпию образования пары АС дефектов по уравнению (5.2.1) для  $i$ -го молибдата. Решение уравнения (5.2.2) тривиально и может быть записано как:

$$[\text{АС}] = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta H_{f(\text{АС})i}^0}{2k_B T}\right) + 1} . \quad (5.2.3)$$

Соответствующий расчет минимального среднего расстояния  $\langle R_{\text{min}} \rangle$  проводили согласно выражению (5.1.4), полученные результаты представлены на рисунке 5.2.1. Важно отметить, что АС дефекты всегда существуют парами (см. вставку на рисунке 5.2.1), поэтому при использовании формулы (5.1.4) подставляли удвоенное значение величины  $[\text{АС}]$ .



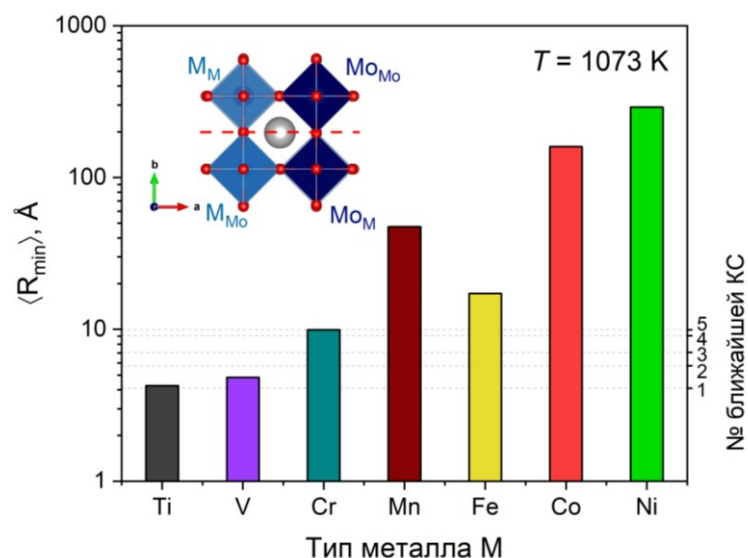


Рисунок 5.2.1 – Минимальное расстояние между двумя ближайшими антисайт дефектами в кристаллической решетке оксидов  $Sr_2MMoO_6$  при температуре 1073 К в зависимости от природы 3d-металла М. Горизонтальные линии отмечают радиусы первых пяти координационных сфер вокруг опорного дефекта. На вставке схематично показано локальное изменение структуры молибдатов при образовании АС дефектов

Как можно видеть, рассчитанные значения  $\langle R_{\min} \rangle$  крайне низки для молибдатов ранних 3d-металлов –  $Sr_2TiMoO_6$ ,  $Sr_2VMoO_6$  и  $Sr_2CrMoO_6$ , что коррелирует с высокой степенью структурного беспорядка этих соединений [30-32]. Так, для Ti-замещенного оксида величина  $\langle R_{\min} \rangle \approx 4 \text{ Å}$ , что даже несколько меньше радиуса первой координационной сферы АС дефектов (см. рисунок 5.2.1). Соответственно, зонная структура и транспортные свойства Ti-, V- и Cr-содержащих молибдатов будут непосредственно определяться катионным разупорядочением. Напротив, среднее расстояние между ближайшими парами АС дефектов у молибдатов позднего 3d-ряда очень велико даже при 1073 К. Например, для  $Sr_2NiMoO_6$   $\langle R_{\min} \rangle \approx 300 \text{ Å}$ , в связи с чем влиянием подобных искажений на положение электронных зон в энергетическом спектре этого оксида можно пренебречь. Аналогичные выводы будут справедливы и в случае, когда  $M = Co$  и  $M = Mn$ . В этой связи необходимо отметить, что ферромолибдат  $Sr_2FeMoO_6$  занимает здесь промежуточное положение, поскольку величина  $\langle R_{\min} \rangle$  для него составляет около 16 Å, т.е. около 2-х параметров элементарной ячейки. Известно, что несовершенства решетки на таком расстоянии друг от друга еще могут вносить определенные искажения в форму и положение энергетических зон [134]. Кроме того, ранее уже отмечалось, что при температурах порядка 1300 К рассматриваемый оксид обладает значимой концентрацией АС дефектов [40]. Следовательно, определенный интерес представляет также оценка вариаций параметров зонной структуры при катионном разупорядочении для  $Sr_2FeMoO_6$ . Соответствующие спектры ПЭС для Ti-, V-, Cr- и Fe-замещенных молибдатов показаны на рисунке 5.2.2.

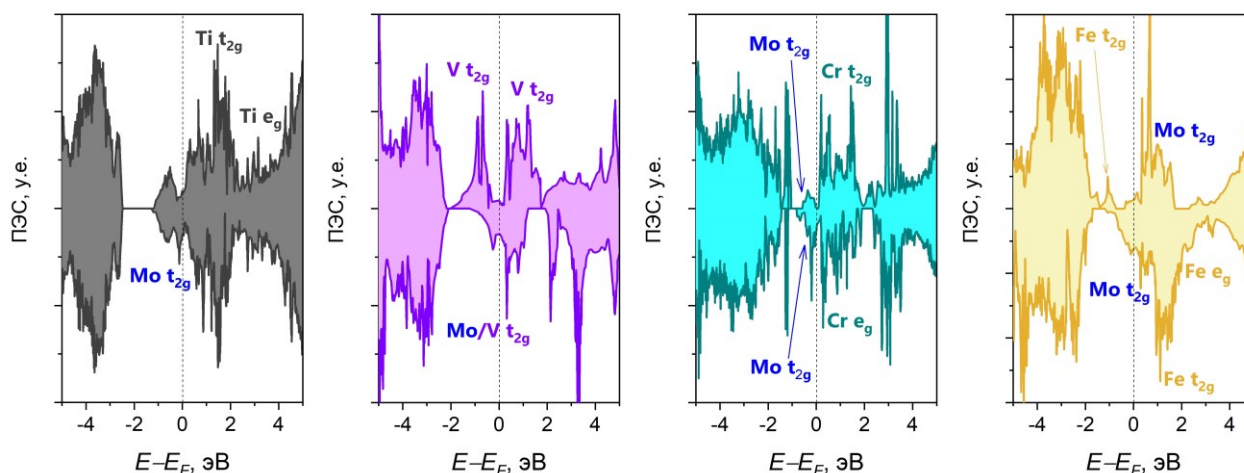


Рисунок 5.2.2 – Плотности электронных состояний для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  с антисайт дефектом. В случае хром- и титан-содержащих оксидов результат получен для 80-атомной расчетной ячейки с 3-мя АС дефектами. Спектры ПЭС остальных молибдатов были рассчитаны для 40-атомных ячеек с одним АС дефектом. Парциальные вклады в ПЭС от атомов различных металлов также отмечены на рисунке

Как можно видеть, перестройка кристаллической структуры существенно меняет расположение отдельных зон в случае  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ . Так, электронные состояния молибдена с отрицательной проекцией спина смещаются вглубь валентной зоны, в результате чего уровень Ферми попадает в область узкой щели  $\sim 0.1$  эВ между  $e_g$  состояниями хрома и характерным пиком  $t_{2g}$  орбиталей молибдена. Как следствие, разупорядоченный  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  становится узкощелевым полупроводником, в полном согласии с экспериментом [32,70]. Более того, полученные значения магнитного момента расчетной ячейки ( $\mu = 0.27$   $\mu_B/\text{ф.е.}$ ) существенно снижаются по сравнению со случаем бездефектного молибдата ( $\mu = 1.99$   $\mu_B/\text{ф.е.}$ ), что также коррелирует с измерениями намагниченности насыщения в  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  [32]. Напротив, введение катионного беспорядка приводит к появлению полуметаллического характера проводимости в  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$ , а также большей устойчивости ферромагнитной структуры для этого материала в согласии с данными [83]. Как и в случае бездефектного  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_6$ , зона проводимости V-содержащего молибдата с антисайт дефектами сформирована гибридованными орбиталями ванадия и молибдена, что также подтверждается экспериментом [39]. Наконец, электронная структура  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  незначительно изменяется при катионном разупорядочении, что отражает слабое влияние энергетических состояний титана и железа, находящихся вдали от уровня Ферми (см. рисунок 4.3.6). Следует отметить появление маленького пика  $t_{2g}$  орбиталей железа в валентной зоне, который, тем не менее, качественно не влияет на металлоподобный механизм электронного транспорта в  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . В целом необходимо подчеркнуть, что полученные результаты позволяют объяснить ранее обозначенные противоречия в интерпретации свойств исследуемых соединений.



При анализе высокотемпературных транспортных характеристик нестехиометрических кристаллических веществ важно учитывать влияние кислородных вакансий на зонную структуру. Несмотря на высокие значения энтальпий  $\Delta H_{f(i)}^0$  (см. рисунок 4.4.1), дефекты кислородной подрешетки в рассматриваемых соединениях могут существенно исказить распределение электронной плотности и, как следствие, смещать те или иные состояния химических элементов по шкале энергии или способствовать образованию новых, т.н. “вакансионных” зон. Тем не менее, как показали расчеты, в первом приближении можно принять, что появление кислородной нестехиометрии в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  приводит только к смещению уровня Ферми в область зоны проводимости (ярко выражено для полупроводниковых материалов, в случае металлоподобных оксидов указанное смещение является минимальным). Иными словами, образование кислородных вакансий в исследуемых двойных перовскитах можно рассматривать как донорное допирование. Соответствующие спектры ПЭС для Cr-, Mn-, Co- и Ni-замещенных молибдатов представлены на рисунке 5.2.3 в качестве примера.

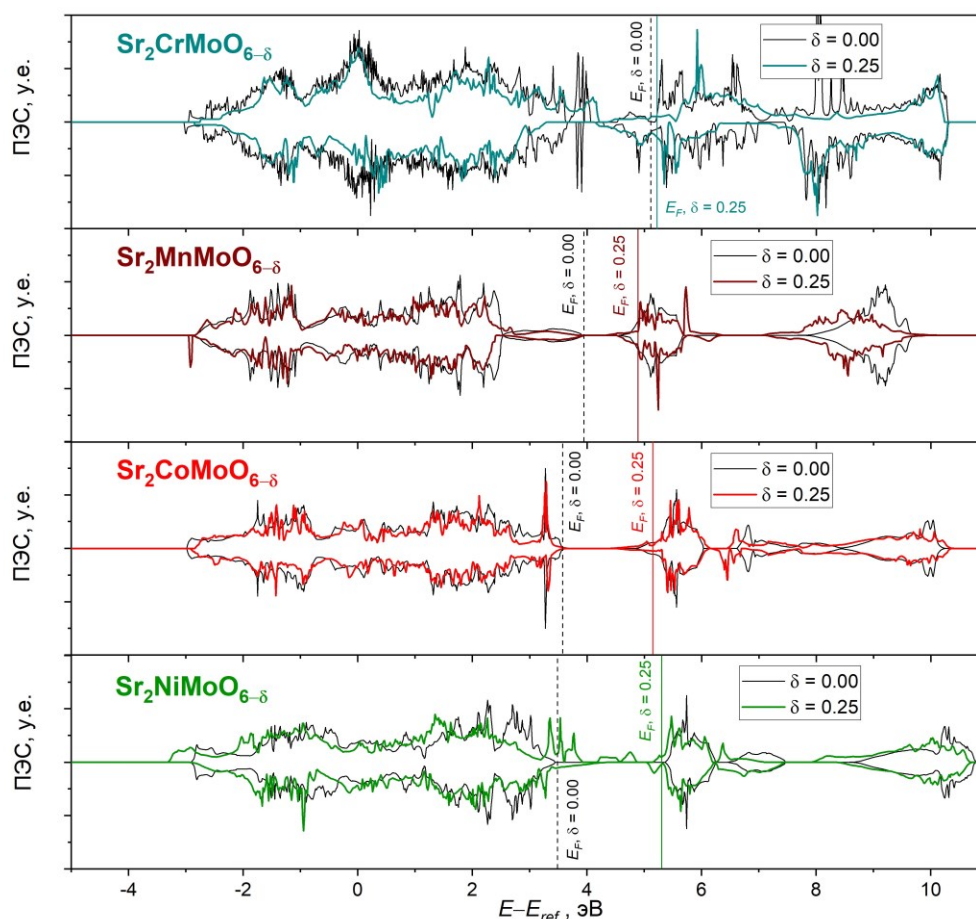


Рисунок 5.2.3 – Спектры ПЭС для бездефектных и кислород-дефицитных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . По оси абсцисс отложена энергия, отнесенная к референтному значению  $E_{ref}$ . Уровень Ферми показан вертикальным пунктиром при  $\delta=0$  и сплошной прямой для  $\delta=0.25$

Видно, что образование кислородных вакансий приводит к существенным сдвигам зон, находящихся вдали от уровня Ферми, в то время как близлежащие к нему электронные состояния практически не изменяют своей формы и конкретного положения на энергетической шкале. Таким образом, вариации электронной структуры исследуемых соединений при внедрении атомарных дефектов в кислородную подрешетку можно рассматривать в рамках формализма “жестких” зон [130]. Исключение составляет  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , поскольку в случае, когда  $\delta \neq 0$ , внутри его запрещенной щели происходит формирование различных энергетических уровней. Вероятно, данная особенность может оказывать заметное влияние на транспортные свойства Ni-содержащего молибдата. Тем не менее, при анализе термодинамических аспектов интеркаляции/деинтеркаляции решеточного кислорода такие тонкие детали изменений зонной структуры являются не столь существенными. В дальнейшем влияние “вакансионных” состояний на электронный транспорт в  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  будет обсуждено более подробно.

### 5.3 Кислородная нестехиометрия и термодинамическая стабильность молибдатов

Проведенный в рамках настоящей работы литературный обзор показал, что на текущий момент среди всех рассматриваемых составов наиболее подробно изучены физико-химические свойства Fe-, Co-, Ni- и Mn-содержащих молибдатов при повышенных температурах. Тем не менее, многие важные характеристики указанных двойных перовскитов исследованы довольно фрагментарно. Вместе с тем, в предыдущих разделах было установлено, что процессы образования кислородных вакансий в  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  являются крайне энергозатратными. В связи с этим, а также учитывая поставленные цели и задачи работы, экспериментальное изучение кислородной нестехиометрии и других физико-химических характеристик становится целесообразным только для оксидов с наименьшими значениями энтальпий  $\Delta H_{f(i)}^0$ . Как следует из данных, приведенных на рисунке 4.4.1, такому критерию соответствуют молибдаты  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ ; при этом ферромolibдат  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  уже был подробно изучен ранее [48]. Поэтому в рамках настоящей работы с использованием глицерин-нитратного метода были синтезированы твердооксидные соединения  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ . Спектры рентгеновской дифракции порошкообразных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  приведены на рисунке 5.3.1. Как можно видеть, полученные образцы не являются полностью однофазными.

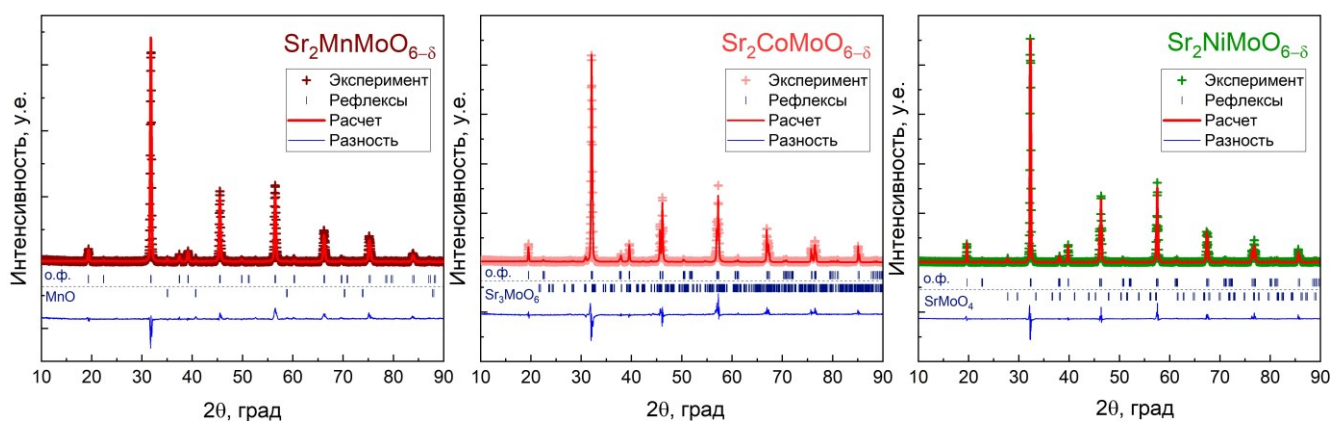


Рисунок 5.3.1 – Результаты обработки рентгенограмм оксидов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  по методу Ритвельда. Точками показаны экспериментальные данные, линиями – расчетные спектры. Рефлексы основной (о.ф.) и примесных фаз отмечены отдельно

Проведенный фазовый анализ показал, что все исследованные образцы обладают структурой двойного перовскита. При этом в качестве примесей были обнаружены оксиды  $\text{SrMoO}_4$  (для никель-замещенного молибдата),  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  (для  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ ), а также  $\text{MnO}$ . Чтобы установить количественное соотношение фаз, а также уточнить параметры кристаллической структуры

синтезированных молибдатов была проведена обработка полученных спектров по методу Ритвельда. Соответствующие результаты представлены в таблице 5.3.1.

Таблица 5.3.1 – Симметрия кристаллической решетки, параметры элементарной ячейки, а также фазовый состав синтезированных сложных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$

Образец	Пространственная группа	$a, b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$W_{\text{SrMoO}_4},$ % масс.	$W_{\text{Sr}_3\text{MoO}_6},$ % масс.	$W_{\text{MnO}},$ % масс.
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$	$Fm\bar{3}m$	7.9939		510.84	–	–	0.78
$\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$	$I4/m$	5.5622	7.9407	245.66	–	1.73	–
$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$	$I4/m$	5.5469	7.8914	242.09	1.12	–	–

В целом, приведенные параметры элементарной ячейки согласуются с ранее опубликованными данными [36]. Кроме того, массовое содержание примесных фаз  $W$  не превышает 2 %, что согласуется с результатами других работ [35,71] и, с учетом специфики исследуемых объектов, указывает на достаточно высокую степень фазовой чистоты синтезированных образцов. Интересно отметить, что в рамках настоящего исследования дифракционный спектр оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  был проиндексирован в кубической симметрии, тогда как кристаллическая решетка Co- и Ni-содержащих молибдатов была отнесена к тетрагональной сингонии. Как было упомянуто ранее, двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  при комнатной температуре кристаллизуется также и в моноклинной пространственной группе  $P2_1/n$  [36]. Скорее всего, обнаруженная особенность связана с очень близкими энергиями моноклинной и кубической структур  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  (см. таблицу 4.2.1), или недостаточно низкой скоростью охлаждения при синтезе образца. Тем не менее, известно [23], что при высоких температурах только кубическая модификация двойного перовскита является термодинамически стабильной, в связи с чем, полученный результат никак не может повлиять на изучение соответствующих свойств.

Из ранее приведенных данных следует, что молибдаты  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  нестабильны в водородсодержащих атмосферах: соответствующая термообработка приводит к выпадению металлических Co и Ni, что подтверждено во многих работах [36,45,46]. В свою очередь, окисление  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  с последующим фазовым распадом на оксиды  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrMnO}_3$  изучено существенно менее подробно. Например, не понятно, какая модификация оксида  $\text{SrMnO}_3$  формируется при разложении  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Поэтому представляет определенный интерес проведение экспериментов для установления границ термодинамической стабильности, а также определения структуры возникающих при распаде фаз. Для этого образцы  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  были отожжены на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 часов и затем медленно охлаждены до

комнатной температуры. Полученные порошки были рентгенографически аттестованы; соответствующие результаты представлены на рисунке 5.3.2.

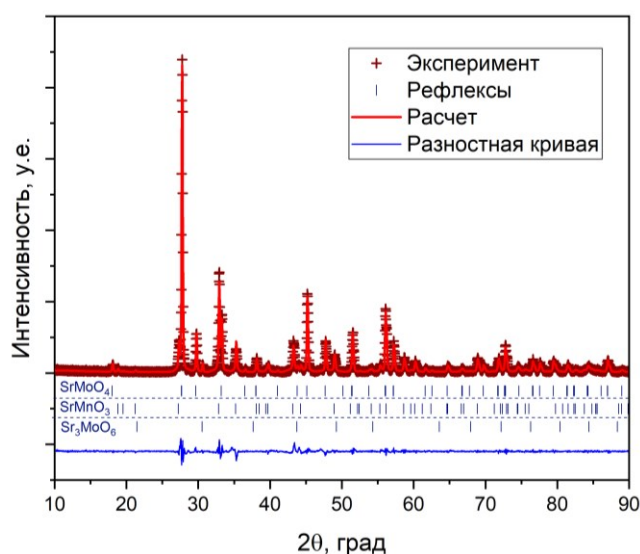
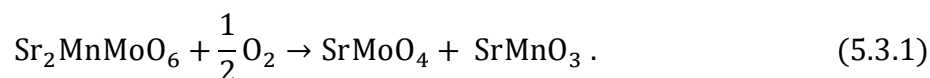


Рисунок 5.3.2 – Результаты обработки спектра рентгеновской дифракции оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  после отжига на воздухе. Точками показаны экспериментальные данные, линией – расчетный спектр. Рефлексы каждой из обнаруженных фаз отмечены отдельно

Видно, что на полученной рентгенограмме отсутствуют пики, характерные для фазы двойного перовскита. Проведенный анализ показал, что в исследованном образце присутствуют три фазы: молибдат  $\text{SrMoO}_4$  со структурой Шеелита, гексагональный манганит  $\text{SrMnO}_3$ , а также следовые количества двойного перовскита  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$ , что может быть следствием неидеальной стехиометрии катионов в рассматриваемой физико-химической системе. Обработка дифракционных данных по методу Ритвельда позволила установить, что в полученной смеси оксиды  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrMnO}_3$  находятся в эквимольном количестве, что согласуется с формальным механизмом распада:



Таким образом, можно заключить, что окислительное разложение сложнооксидного молибдата  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  на более простые компоненты должно протекать с существенным поглощением кислорода, что согласуется с результатами термогравиметрических измерений, проведенных в работе [36].

Относительные изменения кислородной нестехиометрии ( $\Delta\delta$ ) исследуемых молибдатов в широком диапазоне внешних условий (температуры  $T$  и парциального давления кислорода  $P_{\text{O}_2}$ ) приведены на рисунке 5.3.3 в виде  $P_{\text{O}_2} - T - \Delta\delta$  диаграмм.

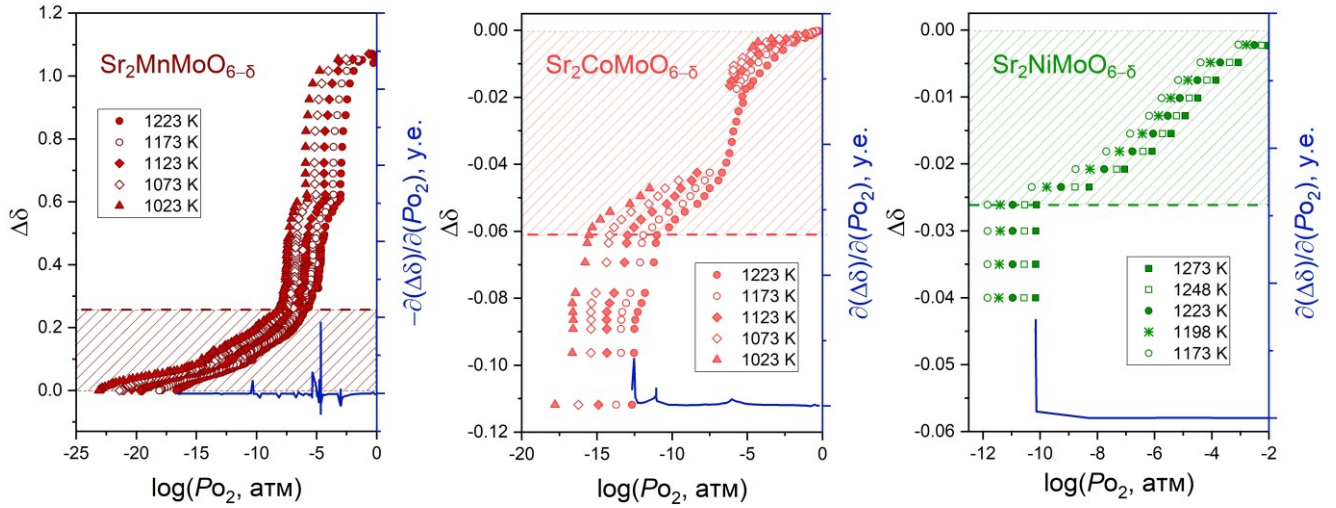
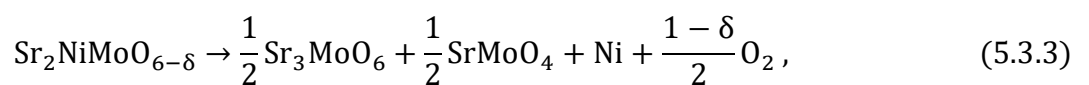
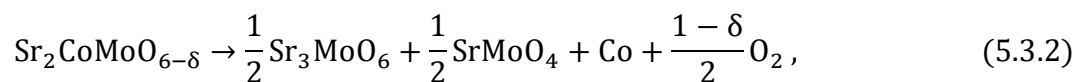


Рисунок 5.3.3 – Зависимости относительного изменения кислородной нестехиометрии в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) от температуры и парциального давления кислорода. Горизонтальный пунктир отмечает значения  $\Delta\delta$ , при которых происходит фазовый распад образцов, закрашенная область соответствует области гомогенности исследуемых оксидов по кислороду. Сплошными линиями показаны производные  $\partial(\Delta\delta)/\partial(P_{\text{O}_2})$ , взятые при максимальной температуре измерений

Как можно видеть, представленные зависимости имеют достаточно сложный характер. Чтобы определить, в каком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода фаза двойного перовскита сохраняет свою стабильность, экспериментальные кривые  $\Delta\delta = f(T, P_{\text{O}_2})$  были продифференцированы по  $P_{\text{O}_2}$  при максимальной температуре для каждого состава. Результаты также показаны на рисунке 5.3.3. Видно, что для всех исследуемых образцов при определенных  $P_{\text{O}_2}$  наблюдаются резкие экстремумы вычисленных производных  $\partial(\Delta\delta)/\partial(P_{\text{O}_2})$ , что указывает на термодинамический распад кристаллической решетки сложных оксидов [97]. Таким образом, возможно определить границу термодинамической стабильности молибдатов и области гомогенности по кислороду. Соответствующие данные приведены на рисунке 5.3.3. Необходимо отметить, что в случае  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  наблюдается восстановительное разложение, тогда как марганец-содержащий двойной перовскит распадается при окислении. Обнаруженные особенности полностью согласуются с известными данными [46]. Ранее, в литературе [45] были предложены реакции распада для Co- и Ni-содержащих молибдатов,



в то время как реакцию окислительного разложения для оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  целесообразно аппроксимировать уравнением (5.3.1). Тогда, зная полные энергии каждого компонента в



реакциях (5.3.1) – (5.3.3), можно вычислить характерные значения  $P_{O_2}$  при термодинамическом разложении фазы двойного перовскита, используя нижеприведенное соотношение:

$$P_{O_2} = \exp\left(\frac{\beta_j^{-1}\Delta E_{tot(j)} - \mu_{O_2}^0}{k_B T}\right), \quad (5.3.4)$$

где  $\Delta E_{tot(j)}$  – изменение полной электронной энергии конденсированных фаз в  $j$ -й реакции разложения,  $\beta_j$  – соответствующий стехиометрический коэффициент молекулярного кислорода, а  $\mu_{O_2}^0$  обозначает стандартный химический потенциал молекулы  $O_2$ . Следовательно, подставляя полные энергии компонентов реакций (5.3.2) и (5.3.3) в уравнение (5.3.4) можно получить функциональные зависимости  $P_{O_2} = f(T)$  в точке фазового распада для молибдатов  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ , соответственно. Полученные оценки для восстановительного разложения Co- и Ni-содержащих оксидов в сопоставлении с результатами обработки экспериментальных данных представлены на рисунке 5.3.4(a). Можно видеть, что расчеты методом ТФП адекватно воспроизводят эксперимент. Более того, рассчитанные зависимости для Ni-содержащего молибдата прекрасно коррелируют с вычисленными в рамках CALPHAD методологии кривыми  $P_{O_2} = f(T)$  [45].

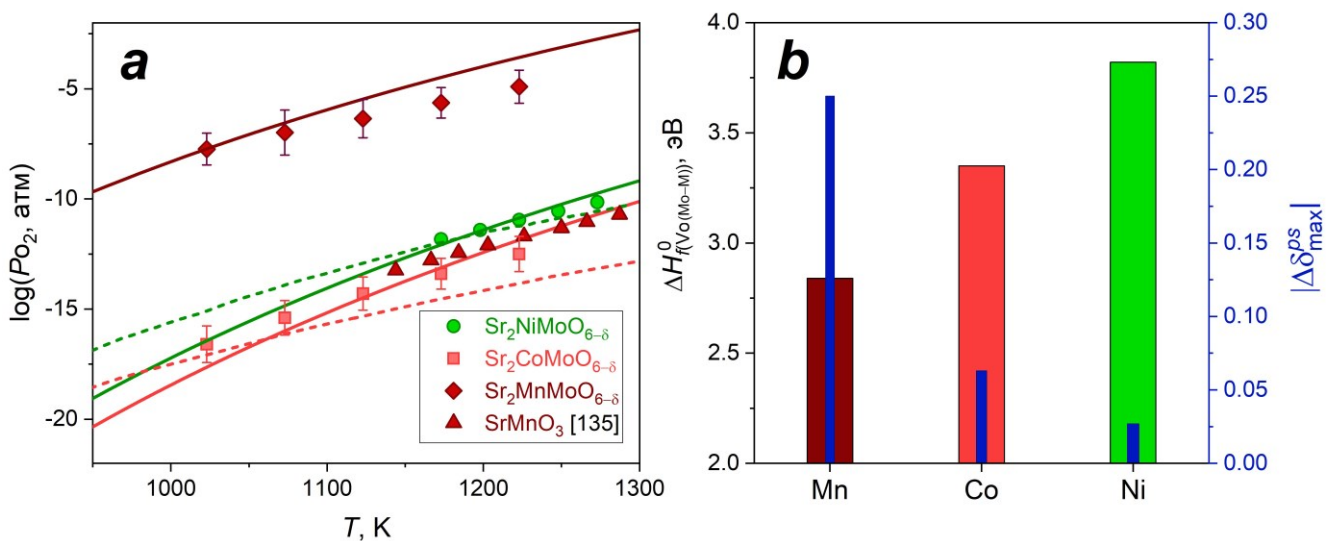
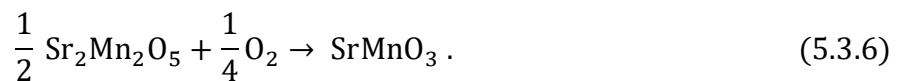
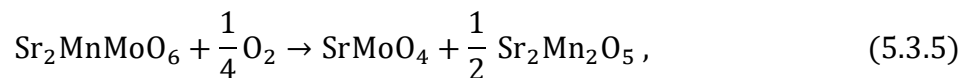


Рисунок 5.3.4 – Термодинамика разложения молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) при повышенных температурах (a) и сопоставление рассчитанных методом ТФП энтальпий дефектообразования  $\Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0$  и максимальных (по модулю) измеренных значений кислородной нестехиометрии  $|\Delta\delta_{\text{max}}^{ps}|$  (b). Точки соответствуют экспериментальным данным, линии – теоретическому расчету. Пунктиром показаны значения  $P_{O_2}$  в точке распада, рассчитанные методом CALPHAD для двойных перовскитов  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  в [45]. Также приведены зависимости  $P_{O_2} = f(T)$  для процесса фазового распада оксида  $SrMnO_3$  [135]

В случае  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  на его  $P_{\text{O}_2} - T - \Delta\delta$  диаграмме наблюдается два характерных пика производной  $\partial(\Delta\delta)/\partial(P_{\text{O}_2})$ , что указывает на более сложный механизм распада. Тем не менее, результаты CALPHAD моделирования [45], а также вычисления методом ТФП показывают, что наблюдаемые усредненные значения  $P_{\text{O}_2}$  в точке разложения (с учетом погрешности) разумно аппроксимировать реакцией (5.3.2). Таким образом, Со- и Ni-содержащие двойные перовскиты являются термодинамически неустойчивыми фазами в анодных условиях СТ ТОТЭ.

Обращает на себя внимание окислительное разложение фазы  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ , поскольку соответствующие значения  $P_{\text{O}_2}$  лежат достаточно высоко и сильно отличаются от таковых для  $\text{SrMnO}_3$  [135], рисунок 5.3.4(a). Действительно, проведенные отжиги марганец-содержащего молибдата показали, что формальный процесс его распада соответствует уравнению (5.3.1). Следовательно, наблюдаемая зависимость  $P_{\text{O}_2} = f(T)$  в точке разложения  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  должна проходить близко к аналогичной кривой для восстановления оксида  $\text{SrMnO}_3$ . Поэтому логично предположить, что процесс (5.3.1) происходит как минимум в две стадии. Сначала протекает разложение молибдата с образованием кислород-дефицитной фазы  $\text{SrMnO}_x$ , которая далее окисляется до  $\text{SrMnO}_3$ . Общий вид изотерм  $\Delta\delta = f(P_{\text{O}_2})$  для  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  подтверждает это предположение: около  $\Delta\delta = 0.6$  происходит характерный перегиб, сопровождаемый дальнейшим увеличением содержания кислорода в оксиде вплоть до выхода на плато при  $\Delta\delta \approx 1.1$ , что отвечает формированию гексагональной фазы  $\text{SrMnO}_3$ . Тогда, вычитая первое значение из второго получим относительное изменение кислородной нестехиометрии  $\sim 0.5$ , что соответствует величине  $x = 2.5$ . Согласно литературным данным, фаза с соответствующей стехиометрией действительно существует – это упорядоченный перовскитоподобный оксид  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$  со структурой браунмиллерита [136]. Следовательно, реакцию (5.3.1) следует видоизменить в соответствии с указанными особенностями:



Тогда, характерные значения  $P_{\text{O}_2}$  в точке распада фазы  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  могут быть рассчитаны по уравнению (5.3.5); соответствующие результаты представлены на рис. 5.3.4(a). Как можно видеть, полученная зависимость количественно согласуется с экспериментом. Данный результат представляет определенный практический интерес, поскольку обнаруженные особенности разложения Mn-содержащего молибдата (а именно, высокие значения  $P_{\text{O}_2}$  в точке распада) могут быть использованы для разработки методов спекания стеков СТ ТОТЭ в инертных газовых средах [11].



Интересно сопоставить области гомогенности по кислороду исследуемых молибдатов. Как можно видеть из рисунка 5.3.3, оксид  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  существенно опережает свои Co- и Ni-содержащие аналоги по возможной величине  $\Delta\delta$ . Более наглядное сравнение максимальных значений соответствующего параметра в однофазной области,  $\Delta\delta_{\text{max}}^{ps}$ , показано на рисунке 5.3.4(b). Легко заметить, что увеличение числа 3d-электронов в рассматриваемой системе приводит к существенному снижению  $|\Delta\delta_{\text{max}}^{ps}|$ . По-видимому, наблюдаемая тенденция свидетельствует об уменьшении энергии дефектообразования. Действительно, рассчитанные в рамках настоящей работы энтальпии образования вакансий  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})}^0$  подтверждают это предположение, рисунок 5.3.4(b). Следует отметить линейное снижение величины  $\Delta H_{f(\text{V}_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})}^0$  в ряду переходных металлов  $\text{Mn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ , которое прекрасно коррелирует с экспоненциальным характером зависимости  $|\Delta\delta_{\text{max}}^{ps}|$ . Тем не менее, более корректное сопоставление кислородной нестехиометрии возможно только при наличии адекватной модели дефектной структуры исследуемых соединений. Формулировка соответствующих выражений будет обсуждаться более подробно в следующем разделе. Кроме того, полученные результаты указывают на высокие значения кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  в анодных условиях СТ ТОТЭ, что является одним из существенных факторов возникновения кислород-ионной проводимости в данном материале [137]. Последняя характеристика является важным аспектом создания сложнооксидных анодов нового поколения, не содержащих в своем составе композитных добавок.

#### 5.4 Моделирование дефектной структуры оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$

Полученные в рамках настоящей работы результаты по зависимости кислородной нестехиометрии молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  от внешних условий (рисунок 5.3.3) убедительно показывают, что величина  $\delta$  в восстановительной атмосфере может достигать существенных значений. С другой стороны, ранее было установлено, что дефекты кислородной подрешетки в первом приближении можно считать донорами электронной плотности. Следовательно, концентрация вносимых кислородными вакансиями электронов будет напрямую зависеть от энергетики дефектообразования в рассматриваемых оксидных системах. Поэтому, чтобы сделать количественные оценки степени электронного допирования при восстановлении исследуемых материалов, необходимо сформулировать математическую модель дефектной структуры, учитывающую энергетическую неэквивалентность кислородных позиций вблизи антисайт дефектов, а также эффекты исключения и взаимодействия вакансий. Ниже кратко представлены основные физико-химические приближения, использованные при разработке модели дефектообразования в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ .

Как было показано выше, для ряда молибдатов эффекты взаимодействия между кислородными вакансиями могут оказывать существенное влияние на равновесие дефектов при повышенных температурах. Вследствие этого использование нотации Крёгера-Винка при формулировке моделей дефектной структуры не является целесообразным. Методологически более правильным подходом будет рассмотрение процессов образования дефектов с помощью аппарата статистической термодинамики, используя формализм статистической суммы  $Z$  для колебательных мод. Соответственно, исследуемый кристалл разумно разделить на формально независимые подрешетки, где могут возникать различные точечные дефекты, а эффекты взаимодействия будут лишь модифицировать получаемые уравнения. Тогда, для исходно бездефектного кристалла  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  можно записать полную колебательную статсумму  $Z_{prist}$  как произведение индивидуальных вкладов:

$$Z_{prist} = Z_{\text{Sr}}Z_{\text{Mo}}Z_{\text{M}}Z_{\text{O}}, \quad (5.4.1)$$

где  $Z_{\text{Sr}}$ ,  $Z_{\text{Mo}}$ ,  $Z_{\text{M}}$  и  $Z_{\text{O}}$  обозначают парциальные статсуммы подрешеток стронция, молибдена, переходного металла М и кислорода, соответственно. Аппроксимируя рассматриваемый кристалл моделью Эйнштейна [138] можно показать, что парциальная статсумма для  $i$ -й подрешетки будет выражаться как:

$$Z_i = q_i^{3N_i} = \left[ \frac{1}{2} \sinh \left( \frac{\hbar \langle \omega_i \rangle}{2k_B T} \right) \right]^{-3N_i}, \quad (5.4.2)$$

где  $q_i$  обозначает сумму по состояниям для конкретной колебательной моды  $i$ -го атома, а  $\langle \omega_i \rangle$  и  $N_i$  – усредненную частоту колебаний и общее число узлов в  $i$ -ой подрешетке, соответственно.

Образование дефектов существенно видоизменяет простую схему (5.4.1), поэтому целесообразно рассмотреть процессы дефектообразования в два последовательных этапа. Так, можно предполагать, что сначала происходит формирование АС дефектов, а затем уже могут возникать кислородные вакансии в различном катионном окружении. Тогда, статистическая сумма дефектного кристалла  $Z_{def}$  видоизменится относительно исходной  $Z_{prist}$ , что можно записать как:

$$Z_{def} = Z_{Sr}Z'_{Mo}Z'_M Z'_O = Z_{Sr}Z_{Mo}Z_M Z_{AC}^2 Z'_O, \quad (5.4.3)$$

где параметр  $Z'_i$  обозначает модифицированную, с учетом присутствия дефектов, статсумму  $i$ -ой подрешетки, а множитель  $Z_{AC}$  соответствует вкладу антисайт разупорядочения в  $Z_{def}$ . Подразумевается, что в рамках обсуждаемой модели происходит образование именно пары АС дефектов, которые, в общем случае, отличаются друг от друга. Для упрощения дальнейших выкладок этими различиями будем пренебрегать, что согласуется с результатами высокотемпературных рентгеноструктурных исследований [40]. Следует отметить, что обмен местами атомов молибдена и переходного металла М в регулярной решетке сопровождается некоторым изменением колебательного спектра кристалла в непосредственной близости от АС дефекта. Аппроксимируя подобные вариации колебательных мод при помощи известного метода [139], а также учитывая статистически равновероятную возможность размещения дефектов по решетке, можно получить следующее выражение для величины  $Z_{AC}$ :

$$Z_{AC} = \left( \frac{q'_{Mo/M}}{q_{Mo/M}} \right)^{3\varphi N_{AC}} \frac{(N_{Mo/M})!}{(N_{AC})! (N_{Mo/M} - N_{AC})!} \exp\left( \frac{-N_{AC} \Delta H_f^0(AC)}{2k_B T} \right), \quad (5.4.4)$$

где  $N_{AC}$  обозначает количество АС дефектов в кристалле,  $N_{Mo/M}$  – полное число узлов Мо или переходного металла М, а  $q'_{Mo/M}$  и  $\varphi$  – сумму по состояниям для колебательных мод и эффективное число атомов в 1-ой КС антисайт дефекта, соответственно. Величину  $q'$  можно представить как:

$$q'_{Mo/M} = \left[ \frac{1}{2} \sinh \left( \frac{\hbar(\langle \omega_{Mo/M} \rangle + \Delta \omega_{AC})}{2k_B T} \right) \right]^{-1}, \quad (5.4.5)$$

где параметр  $\Delta \omega_{AC}$  отвечает обозначенному ранее изменению колебательных частот вблизи дефектов катионной подрешетки. В состоянии термодинамического равновесия количество АС дефектов, при условии независимости их концентрации от кислородных вакансий, будет определяться условием  $(\partial \ln(Z_{AC}) / \partial N_{AC})_{V,T} = 0$ . Соответствующее выражение  $N_{AC} = f(T)$  может быть получено в явном виде после определенных алгебраических преобразований:

$$\frac{N_{\text{Mo}/\text{M}} - N_{\text{AC}}}{N_{\text{AC}}} = \left( \frac{q'_{\text{Mo}/\text{M}}}{q_{\text{Mo}/\text{M}}} \right)^{3\varphi} \exp\left( \frac{\Delta H_{f(\text{AC})}^0}{2k_B T} \right). \quad (5.4.6)$$

Полагая, что  $\Delta\omega \ll \omega_{\text{Mo}/\text{M}}$ , а также определяя равновесную концентрацию  $[\text{AC}] = N_{\text{AC}}/N_{\text{A}}$ , где  $N_{\text{A}}$  – число Авогадро, выражение (5.4.6) можно привести к следующему виду:

$$[\text{AC}] = \frac{1}{1 + \exp\left( \frac{\Delta H_{f(\text{AC})}^0}{2k_B T} \right) \left( 1 + \frac{\hbar\Delta\omega_{\text{AC}}}{2k_B T} \coth\left( \frac{\hbar\langle\omega_{\text{Mo}/\text{M}}\rangle}{2k_B T} \right) \right)^{-3\varphi}}. \quad (5.4.7)$$

Как можно видеть, полученное соотношение практически точно совпадает с ранее приведенной формулой (5.2.3), полученной в рамках формализма Крёгера-Винка. Также стоит отметить, что при условии  $\Delta\omega_{\text{AC}} \rightarrow 0$  выражение (5.4.7) будет стремиться к виду (5.2.3). Таким образом, выводы статистической термодинамики приводят к аналогичному с классическим квазихимическим подходом результату.

Образование АС дефектов в кристалле молибдата  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  подразумевает формирование новых, неэквивалентных позиций кислорода. Как было показано ранее, таких узлов всего может быть три – ион кислорода в регулярной координации, в окружении двух атомов молибдена или переходного металла. Соответственно, при понижении парциального давления кислорода в газовой фазе в указанных позициях будут возникать вакансии, которые можно обозначить как  $V_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})}$ ,  $V_{\text{O}(\text{Mo}-\text{Mo})}$  и  $V_{\text{O}(\text{M}-\text{M})}$ . Тогда, колебательную статсумму кислородной подрешетки в дефектном материале  $Z_{\text{O}}'$  можно представить как произведение индивидуальных статсумм  $Z_{\text{O}(k)}$ , отражающих вклад  $k$ -ой неэквивалентной позиции:

$$Z_{\text{O}}' = \prod_k Z_{\text{O}(k)} = Z_{\text{O}(\text{M}-\text{Mo})} Z_{\text{O}(\text{Mo}-\text{Mo})} Z_{\text{O}(\text{M}-\text{M})}, \quad (5.4.8)$$

где нижний индекс обозначает катионную координацию конкретного кристаллического узла. По аналогии с ранее рассмотренным случаем АС дефектов математическое выражение для величины  $Z_{\text{O}(k)}$  можно записать как:

$$Z_{\text{O}(k)} = q_{\text{O}(k)}^{3N_{\text{O}(k)}} \left( \frac{q'_{\text{O}(k)}}{q_{\text{O}(k)}} \right)^{3\varphi_k N_{V_{\text{O}(k)}}} \frac{(N_{\text{O}(k)})!}{(N_{V_{\text{O}(k)}})! (N_{\text{O}(k)} - N_{V_{\text{O}(k)}})!} \exp\left( \frac{-N_{V_{\text{O}(k)}} \varepsilon_{V_{\text{O}(k)}}}{k_B T} \right). \quad (5.4.9)$$

Величина  $N_{\text{O}(k)}$  в формуле (5.4.9) обозначает общее количество узлов в  $k$ -ой кислородной подрешетке,  $N_{V_{\text{O}(k)}}$  – количество вакансий в ней, а  $q'_{\text{O}(k)}$  и  $\varphi_k$  – сумму по состояниям для колебательных мод и эффективное число атомов в 1-ой КС вакансии, соответственно. Следует отметить, что параметр  $\varepsilon_{V_{\text{O}(k)}}$ , обозначающий усредненную энергию образования вакансий в  $k$ -ой подрешетке, в общем случае должен зависеть от энтропийного фактора, возникающих в

кристалле в качестве зарядовой компенсации электронов, а также от концентрации самих вакансий. Легко показать, что существование последней зависимости отражает учет взаимодействия между дефектами [140]. В первом приближении можно принять, что с ростом количества вакансий  $N_{V_{O(k)}}$  величина  $\varepsilon_{V_{O(k)}}$  будет изменяться приблизительно линейно [140, 141]. Соответственно, энергию  $\varepsilon_{V_{O(k)}}$  можно выразить как функцию от  $N_{V_{O(k)}}$ , энтропийного фактора, парциального давления кислорода  $P_{O_2}$ , химического потенциала электронов  $\mu_e$  и вычисленной в рамках формализма ТФП энтальпии дефектообразования  $\Delta H_{f(V_{O(k)})}^0$  как:

$$\varepsilon_{V_{O(k)}} = \Delta H_{f(V_{O(k)})}^0 \left(1 + \alpha_k N_{V_{O(k)}}\right) + 2(\mu_e - \mu_e^0) - T \left(\Delta S_{vib} + \frac{1}{2} S_{O_2}^0\right) + \frac{k_B T}{2} \ln(P_{O_2}), \quad (5.4.10)$$

где  $\mu_e^0$  обозначает стандартный химический потенциал электронов (т.е. уровень Ферми при 0 К),  $\Delta S_{vib}$  – изменение колебательной энтропии кристалла при образовании вакансий,  $S_{O_2}^0$  – стандартную энтропию газообразного кислорода [142], а  $\alpha_k$  является безразмерным коэффициентом, который характеризует степень взаимодействия между дефектами. В случае, когда  $\alpha_k > 0$ , происходит эффективное отталкивание вакансий и с ростом их количества в решетке образование новых дефектов становится всё более затрудненным; при условии, когда  $\alpha_k < 0$  наблюдается обратная тенденция: вакансии стремятся ассоциироваться друг с другом и увеличение общей нестехиометричности кристалла способствует облегчению процессов деинтеркаляции кислорода в газовую фазу. Как правило, в реальных системах наблюдается первый случай, т.е. выполняется условие  $\alpha_k > 0$  [141]. В дальнейшем мы также будем придерживаться описанного соглашения.

Подстановка выражения (5.4.10) в уравнение (5.4.9) и последующее вычисление производной  $\left(\frac{\partial \ln(Z_{O(k)})}{\partial N_{V_{O(k)}}}\right)_{V,T,N_{V_{O(j \neq k)}}}$  для  $k$ -ой подрешетки подразумевает формулировку функциональных зависимостей  $\mu_e = f(T, N_{V_{O(k)}})$  и  $\Delta S_{vib} = f(T, N_{V_{O(k)}})$ . Как было показано в предыдущих разделах, проводящие свойства исследуемых соединений обусловлены, прежде всего, широкими металлоподобными зонами, образованными  $t_{2g}$  состояниями молибдена. В свою очередь, появляющиеся в кристаллической решетке вакансии в первом приближении можно считать донорами электронной плотности. Поэтому целесообразно аппроксимировать возникающие в зоне проводимости электроны при восстановлении рассматриваемых молибдатов моделью квазисвободного электронного газа. Тогда, учитывая общие условия электронейтральности  $N_e = 2 \sum_k N_{V_{O(k)}}$ , где  $N_e$  обозначает число вносимых электронов при допировании вакансиями, выражение для химического потенциала  $\mu_e$  можно представить следующим образом [130]:

$$\mu_e = \mu_e^0 + k_B T \ln \left( \frac{2}{N_C} \sum_k N_{V_{O(k)}} \right), \quad (5.4.11)$$

где параметр  $N_C$  обозначает эффективную плотность электронных состояний в зоне проводимости. Необходимо отметить, что для упрощения вычислений величина  $N_C$  принималась равной полной концентрации ионов молибдена в решетке. Возможность генерации электронных дырок также не учитывалась, поскольку рассматриваемые соединения предполагается использовать в глубоко восстановительных условиях, где доминируют носители  $n$ -типа [12]. Следует подчеркнуть, что справедливость выражения (5.4.11) для металлоподобных молибдатов вполне обоснована, поскольку число вносимых электронов  $N_e$  при допировании вакансиями будет много меньше количества собственных электронов проводимости. С другой стороны, для полупроводниковых соединений возможны значительные отклонения зависимости  $\mu_e = f(\ln(N_e))$  от простой линейной ввиду существенной непараболичности зоны проводимости. Тем не менее, сделанные с использованием вычисленных ранее спектров ПЭС оценки величины  $\mu_e$  для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  как функции от температуры и степени допирования носителями  $n$ -типа показывают, что использование соотношения (5.4.11) в интервале экспериментально исследованных концентраций электронов можно считать справедливым, рисунок 5.4.1.

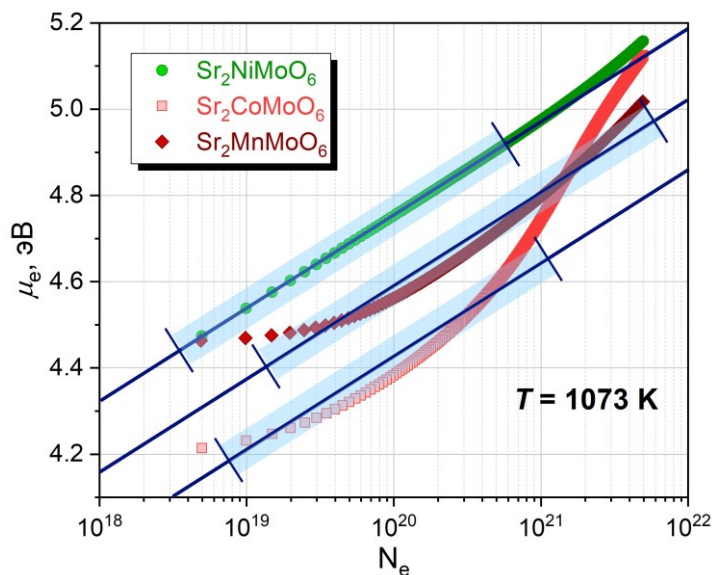


Рисунок 5.4.1 – Зависимости химического потенциала электронов  $\mu_e$  в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  от объемной концентрации донорных носителей  $N_e$ , вычисленные при 1073 K из соответствующих спектров ПЭС (символы). Сплошные линии показывают аппроксимацию рассчитанных значений  $\mu_e$  уравнением (5.4.11), бледно-голубые области обозначают экспериментально исследованные интервалы изменений величины  $N_e$  в рассматриваемых молибдатах

В свою очередь, колебательный вклад в общее изменение энтропии кристалла при образовании вакансий  $\Delta S_{vib}$  не поддается непосредственному вычислению в рамках первопринципных расчетов, вследствие чего необходимо использовать дополнительные приближения. В работе [141] показано, что адекватную оценку величины  $\Delta S_{vib}$  можно получить в рамках модели Эйнштейновского гармонического кристалла. Результирующая формула для расчета будет выглядеть как:

$$\Delta S_{vib} = 3k_B \left[ \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{\Theta_E}{2T} \right) \right) - \frac{\Theta_E}{2T} \coth \left( \frac{\Theta_E}{2T} \right) \right], \quad (5.4.12)$$

где  $\Theta_E$  обозначает температуру Эйнштейна для кислородной подрешетки. Существующие оценки параметра  $\Theta_E$  для перовскитоподобных структур варьируются в диапазоне 200 – 800 К [143], поэтому целесообразно взять среднее значение, что приводит к величине  $\Delta S_{vib} \approx 0.4$  мэВ/К при  $T = 1000$  К, прекрасно согласующейся с известными экспериментальными данными [144]. Подстановка выражений (5.4.10) – (5.4.12) в (5.4.9) и последующий расчет равновесия вида  $\left( \partial \ln(Z_{O(k)}) / \partial N_{V_{O(k)}} \right)_{V,T,N_{V_{O(j \neq k)}}} = 0$  приводит к универсальному соотношению, которое после некоторых алгебраических преобразований может быть представлено как:

$$\frac{(N_{O(k)} - N_{V_{O(k)}}) N_C^2}{4N_{V_{O(k)}} (\sum N_{V_{O(k)}})^2 \sqrt{P_{O_2}}} = \frac{\exp \left( \frac{\Delta H_f^0(V_{O(k)}) (1 + 2\alpha_k N_{V_{O(k)}})}{k_B T} \right)}{\left( \frac{q'_{O(k)}}{q_{O(k)}} \right)^{-3\varphi_k} \exp \left( \frac{-2N_{V_{O(k)}}}{\sum N_{V_{O(k)}}} + \frac{\Delta S_{vib} + \frac{1}{2} S_{O_2}^0}{k_B} \right)}. \quad (5.4.13)$$

Уравнение (5.4.13) позволяет определить величину  $N_{V_{O(k)}}$  как функцию от парциального давления кислорода и температуры, если известны все энергетические параметры дефектообразования. Однако полученное выражение не является удобным с практической точки зрения и может быть дополнительно упрощено. Так, легко заметить, что множитель  $\exp \left( -2N_{V_{O(k)}} / \sum N_{V_{O(k)}} \right)$ , фигурирующий в (5.4.13), принимает значение от 1 (когда  $N_{V_{O(k)}} \ll \sum N_{V_{O(k)}}$ ) до  $e^{-2}$  (когда  $N_{V_{O(k)}} \approx \sum N_{V_{O(k)}}$ ), поэтому, его можно не учитывать при расчетах. Также, количество вакансий удобнее привести к мольной концентрации  $[V_{O(k)}]$  путем деления численных значений  $N_{V_{O(k)}}$  на число Авогадро  $N_A$ . Тогда, учитывая принятые ранее допущения относительно параметра  $N_C$  и малое количество электронов, вносимых кислородными вакансиями, уравнение (5.4.13) можно привести к виду:

$$4 \sqrt{P_{O_2}} \frac{[V_{O(k)}]}{[O_{O(k)}^{2-}]} \left( \sum_k [V_{O(k)}] \right)^2 = \exp\left(\frac{\Delta S_{f(V_{O(k)})}^0}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{f(V_{O(k)})}^0 (1 + 2\alpha_k [V_{O(k)}])}{k_B T}\right), \quad (5.4.14)$$

где  $[O_{O(k)}^{2-}]$  обозначает равновесную концентрацию заполненных кислородных узлов в  $k$ -ой подрешетке (предполагается, что соответствующий заряд анионов кислорода строго равен  $-2$ ), а параметр  $\Delta S_{f(V_{O(k)})}^0$  отвечает общему изменению энтропии при образовании вакансии:

$$\Delta S_{f(V_{O(k)})}^0 = \Delta S_{vib} - \frac{1}{2} s_{O_2}^0 - 3k_B \varphi_k \ln \left( 1 + \frac{\hbar \Delta \omega_k}{2k_B T} \coth \left( \frac{\hbar \langle \omega_{O(k)} \rangle}{2k_B T} \right) \right). \quad (5.4.15)$$

Величины  $\Delta \omega_k$  и  $\langle \omega_{O(k)} \rangle$  по своему физическому смыслу аналогичны ранее представленным в уравнении (5.4.7). Следует отметить, что в отличие от случая образования АС дефектов, формирование вакансии приводит к сильным локальным искажениям кристаллической решетки. Поэтому, параметр  $\Delta \omega_k$  может принимать существенно большие значения по сравнению с ранее рассмотренным  $\Delta \omega_{AC}$ . Тем не менее, соответствующие численные оценки, полученные с использованием известных из литературы данных для перовскитоподобных структур [145], свидетельствуют о малом вкладе 1-ой КС вакансии в энтропию  $\Delta S_{f(V_{O(k)})}^0$  – не более 2-5 % от общей величины.

Для дальнейшей формулировки модели дефектной структуры необходимо корректно определить количество кислородных позиций в  $k$ -ой подрешетке, доступных для образования вакансий. Соответствующие оценки могут быть сделаны с учетом процессов катионного разупорядочения. Как было показано ранее, равновесные концентрации АС дефектов удовлетворяют соотношению (5.2.3). В свою очередь, суммарное количество регулярных узлов в В-подрешетке может быть принято равным  $2(1 - [AC])$ , а нерегулярных –  $2[AC]$ . Тогда, общее число кислородных позиций  $w_k$ , находящихся между различными катионами, можно определить через биномиальное распределение согласно выражению [49]:

$$w_k = \frac{\zeta}{1 + g_k} \binom{2}{g_k} \left( \exp\left(\frac{\Delta H_{f(AC)}^0}{2k_B T}\right) + 1 \right)^{-g_k} \left( \exp\left(\frac{-\Delta H_{f(AC)}^0}{2k_B T}\right) + 1 \right)^{g_k - 2}, \quad (5.4.16)$$

где  $g_k = 0$  в случае конфигурации М–О–Мо и  $g_k = 1$  для конфигураций Мо–О–Мо и М–О–М. Предполагается, что вероятностью обнаружения ситуации, когда  $g_k = 2$  (т.е. вакансия образуется рядом с двумя антисайт дефектами), можно пренебречь. Множитель  $\zeta$  в (5.4.16) учитывает тот факт, что суммарное количество кислородных позиций  $w = \sum w_k$ , где может образоваться вакансия, ограничено структурными особенностями двойного перовскита. В частности, следует учесть невозможность образования кислородных полиэдров с КЧ менее 4 в кристаллической решетке  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , что приводит к величине  $\zeta = 2$ . Необходимо отметить, что это число может



быть и ниже, если термодинамический предел стабильности достигается при более низких значениях  $\delta$ , как в случае  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ . Тогда  $\zeta$  выступает как параметр, извлекаемый из эксперимента. Окончательная формулировка модели опирается на условия баланса узлов в кислородной подрешетке

$$w_k = [V_{O(k)}] + [O_{O(k)}^{2-}]; \quad \delta = \sum_k [V_{O(k)}]; \quad w = \sum_k [O_{O(k)}^{2-}] + \delta, \quad (5.4.17)$$

используя которые возможно получить модельное уравнение  $\delta = f(T, P_{O_2})$ . К сожалению, структура выражения (5.4.14) такова, что непосредственное его решение относительно концентрации  $[V_{O(k)}]$  является затруднительным. Поэтому целесообразно ввести дополнительные упрощающие предположения. Как было показано в предыдущих разделах, часть рассматриваемых соединений обладает очень высокими значениями энтальпии образования АС дефектов. Следовательно, для таких молибдатов баланс узлов (5.4.17) может быть записан как:

$$\delta \approx [V_{O(Mo-M)}]; \quad w \approx w_{Mo-M} = [O_{O(Mo-M)}^{2-}] + \delta \approx [O_{O(Mo-M)}^{2-}]. \quad (5.4.18)$$

В выражении (5.4.18) также учтено, что количество вакансий мало по сравнению с общим числом узлов, где они могли бы разместиться, что является вполне оправданным для большинства исследуемых оксидов. Тогда, уравнение (5.4.14) можно непосредственно решить относительно величины  $\delta$ , соответствующий результат записывается как:

$$\delta = \frac{3k_B T}{2\Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 \alpha_{Mo-M}} W_0 \left( \frac{2^{1/3} \Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 \alpha_{Mo-M}}{3k_B T (w_{Mo-M}^{-1} \sqrt{P_{O_2}})^{1/3}} \exp \left( \frac{-\Delta G_{f(V_{O(Mo-M)})}^0}{3k_B T} \right) \right), \quad (5.4.19)$$

где  $W_0$  обозначает функцию Ламберта, а  $\Delta G_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 = \Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 - T\Delta S_{f(V_{O(Mo-M)})}^0$  отвечает стандартному изменению энергии Гиббса при образовании вакансии в регулярном узле. Далее мы будем ссылаться на уравнение (5.4.19) как на модель, учитывающую взаимодействие дефектов – модель **I**. Альтернативная ситуация возникает, когда в определенном материале эффектами взаимодействия можно пренебречь, тогда как концентрации кислородных вакансий и мест, где они могут возникать, малы и приблизительно одинаковы. В этом случае параметр  $\alpha_k$  в уравнении (5.4.14) можно исключить, однако требуется учесть полный баланс узлов (5.4.17). Тогда, соответствующая зависимость  $\delta = f(T, P_{O_2})$  может быть получена чередой несложных преобразований из выражения (5.4.14):

$$\delta = \zeta \sum_k \frac{\binom{2}{g_k} \exp \left( \frac{\Delta H_{f(AC)}^0 (1 - g_k)}{2k_B T} \right) \left[ \operatorname{sech} \left( \frac{\Delta H_{f(AC)}^0}{4k_B T} \right) \right]^2}{4(1 + g_k) \left( 4\delta^2 \sqrt{P_{O_2}} \exp \left( \frac{\Delta G_{f(V_{O(k)})}^0}{k_B T} \right) + 1 \right)}. \quad (5.4.20)$$

Как можно заметить, формула (5.4.20) не позволяет выразить  $\delta$  как функцию от внешних условий в явном виде. Тем не менее, полученное выражение является пригодным для расчетов, если известны все входящие в него параметры. В дальнейшем мы будем обозначать уравнение (5.4.20) как модель II. Для непосредственных вычислений в рамках моделей I и II необходимы численные значения энтропии  $\Delta S_f^0(V_{O(k)})$ , энтальпий  $\Delta H_f^0(V_{O(k)})$  и  $\Delta H_f^0(AC)$ , а также величины  $\zeta$  и коэффициента  $\alpha_{Mo-M}$ , характеризующего взаимодействие дефектов. Последний целесообразно определить как разность между энтальпией образования вакансионного кластера  $\langle V_O - V_O \rangle$ , схематически показанного на рисунке 5.4.2, и изолированной вакансии, отнесенную к параметру  $\Delta H_f^0(V_{O(Mo-M)})$ :

$$\alpha_{Mo-M} = \frac{\frac{1}{2} \Delta H_f^0(\langle V_O - V_O \rangle_{(Mo-M)}) - \Delta H_f^0(V_{O(Mo-M)})}{\Delta H_f^0(V_{O(Mo-M)})}, \quad (5.4.21)$$

где величина  $\Delta H_f^0(\langle V_O - V_O \rangle_{(Mo-M)})$  обозначает изменение энтальпии кристалла  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  при одновременном формировании двух кислородных вакансий в катионной координации M–O–Mo в 1-ой КС относительно друг друга. Соответственно, чем больше параметр  $\alpha_{Mo-M}$ , тем сильнее взаимодействие (в данном случае отталкивание) между дефектами.

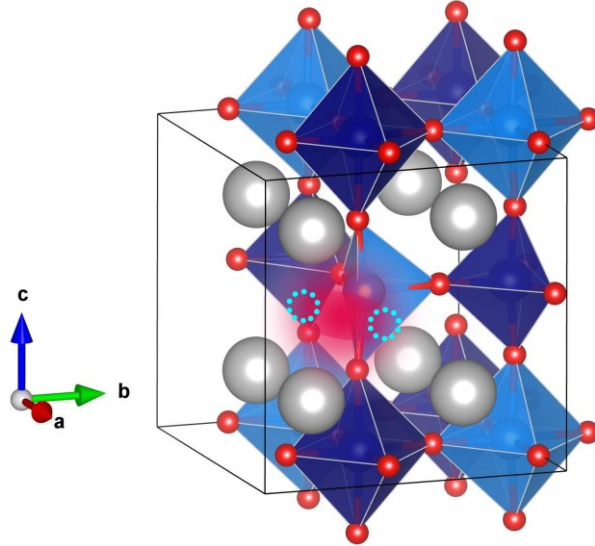


Рисунок 5.4.2 – Схематичное изображение структуры вакансионного кластера  $\langle V_O - V_O \rangle$  в оксиде  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ . Серым показаны атомы стронция, темно-синим – атомы молибдена, голубым – атомы марганца, красным – атомы кислорода. Вакантные позиции кислорода, между которыми происходит эффективное взаимодействие (показано размытой красной областью), обозначены голубыми кружками

Поскольку, согласно предварительным расчетам, достаточно заметный эффект взаимодействия между вакансиями кислорода может наблюдаться только для состава  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$  (см. рисунок 5.1.4), соответствующие вычисления параметра  $\alpha_{Mo-Mn}$  были проведены именно для этого

оксида. В результате было получено значение  $\alpha_{\text{Mo-Mn}} = 0.3$ , что подтверждает существенную роль эффектов взаимодействий между дефектами для этого двойного перовскита; релаксированная структура  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  с вакансионным кластером  $\langle V_{\text{O}} - V_{\text{O}} \rangle$  в качестве иллюстрации представлена на рисунке 5.4.2. В свою очередь, численные значения параметров  $\Delta H_{f(V_{\text{O}(k)}}^0)$  и  $\Delta H_{f(\text{AC})}^0$  могут быть взяты непосредственно из результатов первопринципных расчетов (см. рисунок 5.1.1), тогда как величину энтропии  $\Delta S_{f(V_{\text{O}(k)}}^0)$  при  $T = 1073$  К легко оценить с использованием ранее сделанных допущений и независимых литературных данных [142], что приводит к значению 0.83 мэВ/К. Наконец, коэффициент  $\zeta$  может быть принят равным 1 или 2 (когда  $M = \text{Mn}$ ) для всех рассматриваемых соединений, кроме  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ . В случае последних целесообразно аппроксимировать  $\zeta$  как кислородную нестехиометрию в точке их фазового распада. Соответствующие оценки можно получить с помощью привязки экспериментальных  $P_{\text{O}_2} - T - \Delta\delta$  диаграмм к абсолютным значениям; на рисунке 5.4.3 в качестве выборочных результатов показаны результирующие зависимости  $\delta = f(P_{\text{O}_2})$  при 1073 К для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mn, Co, Ni}$  и Fe [48].

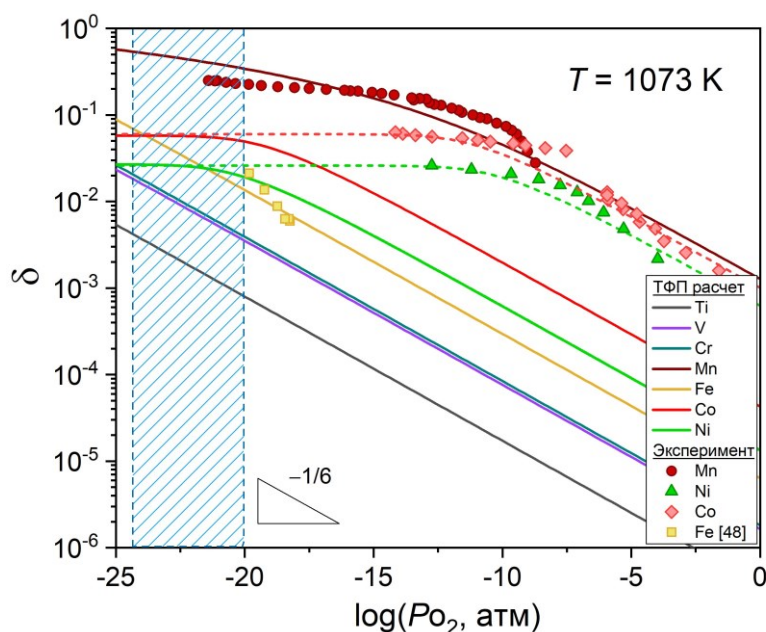


Рисунок 5.4.3 – Зависимости кислородной нестехиометрии  $\delta$  в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  от парциального давления кислорода при температуре 1073 К. Сплошными линиями показаны результаты расчета по формулам (5.4.19) и (5.4.20), символы соответствуют экспериментальным данным, полученным в настоящей работе. Значения  $\delta$  для  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  при 1073 К были получены экстраполяцией данных работы [48] на более низкие температуры. Пунктирные линии обозначают результаты модельных расчетов при небольшой вариации параметров дефектообразования (см. детали в тексте). Заштрихованная область показывает диапазон парциальных давлений кислорода, характерный для анодных условий СТ ТОТЭ

На этом же рисунке представлены результаты теоретических вычислений в рамках предложенных моделей дефектообразования – модели **I** (для  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ) и **II** (для остальных молибдатов) при температуре 1073 К. Видно, что расчетные кривые ведут себя единообразно – при уменьшении парциального давления кислорода в газовой фазе нестехиометрия оксидов увеличивается. Характерный тангенс наклона кривых  $\delta = f(\log(P_{\text{O}_2}))$  составляет  $-1/6$ , см. рисунок 5.4.3, что является известным результатом при моделировании дефектных структур оксидных материалов [131]. При этом для Mn- и Fe-содержащих молибдатов наблюдается полуколичественное согласие с экспериментом. Также, модель качественно правильно передает поведение изотерм  $\delta = f(P_{\text{O}_2})$  для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ , однако существенно занижает реальные значения  $\delta$ . Улучшить этот результат можно, искусственно уменьшив величину энтальпии  $\Delta H_{f(V_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})}^0$  на  $\sim 0.5$  эВ при одновременном возрастании энтропии  $\Delta S_{f(V_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})}^0$  на  $\sim 0.3$  эВ. Полученные таким образом кривые лежат намного ближе к экспериментальным данным. Следует отметить, что молибдаты, содержащие ранние 3d-элементы в своем составе, обладают очень низкими значениями  $\delta$  в полном согласии с ранее опубликованными результатами [44,48,51,59]. С другой стороны, высокая нестехиометричность оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  также воспроизводится первопринципным расчетом. При этом необходимо отметить, что характерное выполаживание зависимости  $\delta = f(P_{\text{O}_2})$  в области низких значений  $P_{\text{O}_2}$  объясняется не присутствием фазового распада, как в случае  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ , а именно взаимодействием кислородных вакансий, которое приводит к росту энергетических затрат, необходимых для образования новых дефектов кислородной подрешетки при восстановлении  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . В целом можно заключить, что предложенные модели дефектной структуры в совокупности с проведенными расчетами методом ТФП адекватно воспроизводят основные закономерности изменения содержания кислорода в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  при контролируемых вариациях внешних условий.

Как уже было указано ранее, введение кислородных вакансий в кристаллическую структуру двойного перовскита можно в первом приближении рассматривать как донорное допирование. Тогда объемная концентрация вносимых в решетку электронов при восстановлении сложнооксидных соединений  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  может быть оценена с использованием соотношений (5.4.19), (5.4.20) и условия электронейтральности  $N_e = 2\delta/V_{uc}$ , где  $V_{uc}$  обозначает объем элементарной ячейки молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Соответствующие оценки при характерных условиях работы анодов СТ ТОТЭ, а именно  $T = 1073$  К и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-25}$  атм, приведены на рисунке 5.4.4.

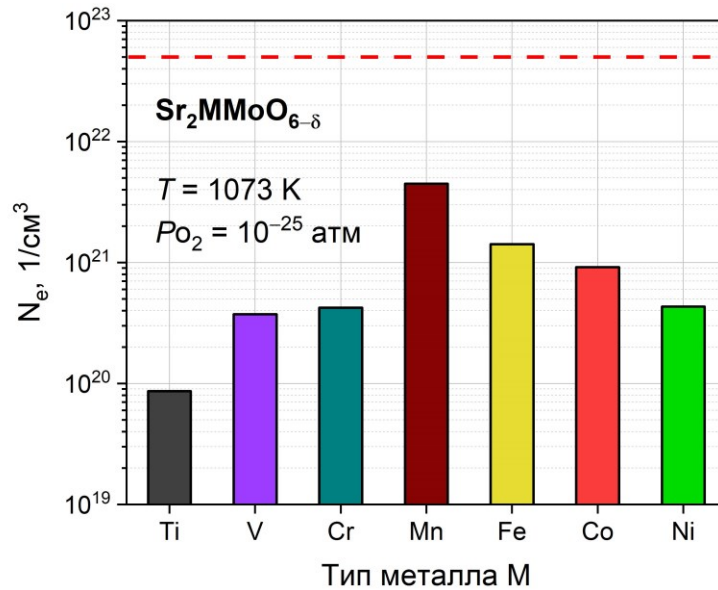


Рисунок 5.4.4 – Объемная концентрация донорных электронов в восстановленных молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Красная пунктирная линия отмечает значение  $N_e$  при насыщении

Как можно видеть, образование кислородных вакансий приводит к глубокому *n*-допированию исследуемых соединений. Так, даже для  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$  величина  $N_e$  составляет  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, тогда так наиболее нестехиометричный двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  обладает почти на два порядка большими значениями  $\sim 5 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, что, тем не менее, на порядок меньше формального уровня насыщения, когда количество электронов в решетке равно числу составляющих её атомов. Таким образом, согласно расчетам восстановленный  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  должен быть близок по своим свойствам к металлам, что не вполне соответствует действительности [70,78]. Вероятно, высокая нестехиометричность приводит к возникновению ловушек для электронов, и их эффективная концентрация в зоне проводимости оказывается существенно ниже. В свою очередь, высокие значения  $N_e$  для  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$  будут компенсироваться большой шириной запрещенной щели. При этом, учитывая металлический характер зонной структуры Ti-, V- и Fe-содержащих молибдатов, концентрация вносимых вакансиями электронов в случае  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  должна быть пренебрежимо малой. Непосредственное вычисление транспортных свойств исследуемых материалов приведено в следующем разделе.

### 5.5 Расчет электротранспортных свойств молибдатов

Электронная проводимость кристаллических веществ  $\sigma_e$  в приближении постоянного времени релаксации  $\tau$  может быть рассчитана по нижеприведенному соотношению [113]:

$$\frac{\sigma_e}{\tau} = \frac{|\bar{e}|^2}{4k_B T} \int_0^{\infty} \sigma_e(E) \left[ \operatorname{sech} \left( \frac{E - \mu_e(T, N_e)}{2k_B T} \right) \right]^2 dE, \quad (5.5.1)$$

где энергозависимая проводимость  $\sigma_e(E)$  непосредственно связана с ПЭС. Как можно видеть из записи формулы (5.5.1) электропроводность конкретного материала определяется его плотностью электронных состояний, температурой, а также уровнем донорного допирования  $N_e$ , который, в свою очередь, задает положение уровня Ферми на энергетической шкале. Необходимо отметить, что время релаксации  $\tau$  при расчете транспортных свойств в программном пакете BoltzTrap2 *a priori* неизвестно, поэтому в рамках настоящей работы проводимость молибдатов рассчитывали относительно точки сравнения, в качестве которой использовали значения  $\sigma_e/\tau$ , вычисленные для  $\text{SrMoO}_3$  в идентичных внешних условиях. Соответственно, предполагалось, что величина  $\tau$  является одинаковой для всех исследуемых оксидов, что в целом является обоснованным [113]. В свою очередь параметр  $N_e$  для каждого молибдата был взят из данных расчета дефектной структуры (см. рисунок 5.4.4). Результаты вычислений по уравнению (5.5.1) представлены на рисунке 5.5.1.

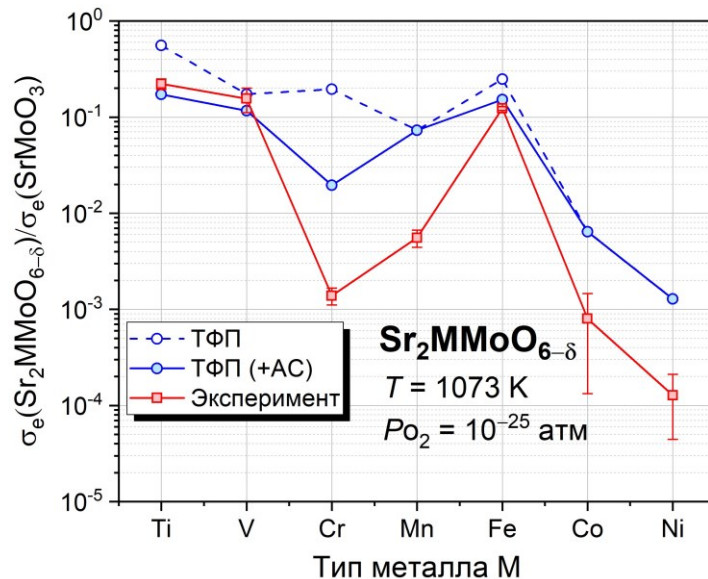


Рисунок 5.5.1 – Зависимость относительной электропроводности молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  от природы замещающего элемента M при температуре 1073 К и парциальном давлении кислорода  $10^{-25}$  атм. Выколотые точки соответствуют ТФП расчету, не учитывающему влияние антисайт дефектов для оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  с разупорядоченными структурами ( $M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$ ). Экспериментальные данные взяты из обзорной работы [68]. Линии приведены для удобства восприятия

Важно отметить, что расчет величины  $\sigma_e/\tau$  проводили для молибдатов с кубической структурой двойного перовскита и параметрами элементарной ячейки, соответствующими температуре 1073 К. Указанные данные были взяты непосредственно из литературы [30-32] или рассчитаны с учетом известных значений коэффициентов термического расширения [12].

Из приведенных на рисунке 5.5.1 результатов видно, что полученные зависимости относительной проводимости молибдатов полуколичественно согласуются с ранее опубликованными данными. Так, в случае металлоподобных составов  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  наблюдается практически точное совпадение с экспериментом, тогда как электронный транспорт полупроводниковых материалов воспроизводится заметно хуже. Тем не менее, на качественном уровне расчет “следует” наблюдаемым особенностям. Важно отметить, что пренебрежение влиянием антисайт дефектов приводит к существенному завышению проводимости для  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$  (см. рисунок 5.5.1), что подтверждает важность учета катионного беспорядка при оценке транспортных свойств некоторых двойных перовскитов. В свою очередь, влияние АС дефектов на транспортные свойства оксидов  $\text{Sr}_2\text{VMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  существенно менее выражено, что, с одной стороны, отражает слабое взаимодействие узких зон железа и энергетических полос молибдена, а с другой, свидетельствует о высокой степени гибридизации электронных состояний ванадия и молибдена. В целом необходимо отметить, что полученные данные позволяют сформулировать причины немонотонного поведения высокотемпературной проводимости  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в ряду  $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$ . В качестве основной из них следует выделить степень локализации электронных состояний атомов 3d-металлов: когда они образуют узкие пики электронной плотности в глубине валентной зоны (см. рисунок 4.3.7), уровень Ферми практически не изменяет своего положения относительно исходной позиции в  $\text{SrMoO}_3$  и результирующий материал остается металлом. Исключением здесь является ванадий, что объясняется сильной гибридизацией V  $t_{2g}$  и Mo  $t_{2g}$  состояний, возникающей из-за близости электронного строения этих элементов. В случае других 3d-металлов появление широких зон ниже  $t_{2g}$  состояний молибдена приводит к смещению уровня Ферми и как следствие, возникновению полупроводниковых свойств у конкретного материала. Необходимо подчеркнуть, что данная картина существенно модифицируется внедрением антисайт дефектов, в результате чего прерываются регулярные атомные цепочки –M–O–Mo– и могут возникать узкие щели в электронных спектрах ПЭС. Также определенное влияние оказывает нестехиометричность молибдатов, однако в первом приближении можно считать, что кислородные вакансии вносят лишь дополнительные электроны в зонную структуру.

Существенной особенностью электродных материалов СТ ТОТЭ является наличие в них как электронной, так и ионной компонент проводимости  $\sigma_{ion}$ . Как уже упоминалось ранее, величина  $\sigma_{ion}$  в перовскитоподобных материалах определяется ограничениями,



накладываемыми вакансионным механизмом, когда ионы кислорода последовательно совершают прыжки в вакантные места в кристаллической структуре оксида. Схематическое изображение элементарного акта переноса для молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  показано на рисунке 5.5.2. Ключевым параметром, влияющим на вероятность успешного перескока аниона из одной позиции в другую, является барьер энергетической миграции  $\Delta E$ . Ранее было показано, что численное значение  $\Delta E$  существенно зависит от непосредственно катионного окружения мигрирующих ионов кислорода, см. раздел 1.5. Результаты расчета величины  $\Delta E$  как функции от дистанции прыжка и природы переходного металла  $M$  для исследуемых соединений представлены на рисунке 5.5.2.

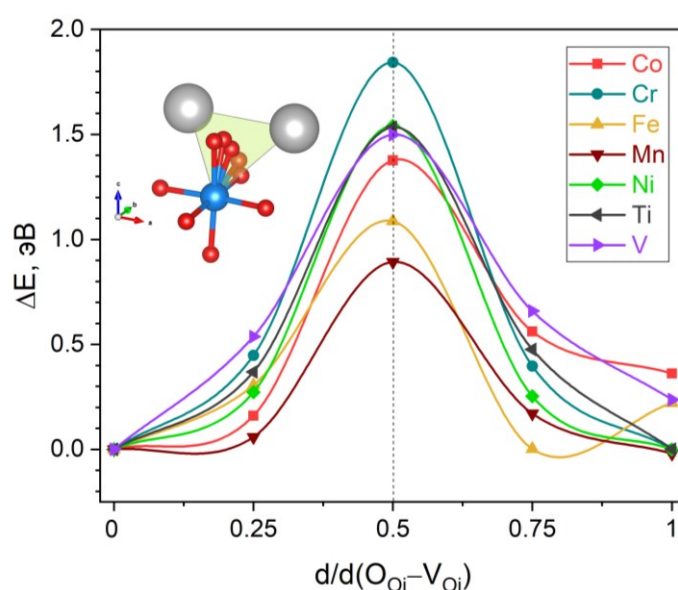


Рисунок 5.5.2 – Профили ионной миграции в молибдатах  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ . Точками показаны расчетные данные, линии приведены для удобства восприятия. На вставке схематически приведены маршрут миграции и структура переходного комплекса

Как можно видеть, количество 3d-электронов у элемента  $M$  очень сильно влияет на кривизну соответствующих потенциальных барьеров. Так, в случае  $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2TiMoO_{6-\delta}$  полученный профиль является практически симметричным, тогда как для  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  наблюдаются выраженные искажения. Вероятно, это связано с фиксацией в ходе вычислений формы и размера расчетной ячейки, что может приводить к существенной энергетической неэквивалентности начальной и конечной точек прыжка. Тем не менее, наибольшую важность для оценки ионной проводимости молибдатов представляет максимальное значение барьера  $\Delta E_{max}$ . Следует отметить, что рассчитанные в настоящей работе параметры  $\Delta E_{max}$  разумно коррелируют с ранее опубликованными результатами для оксидов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ ,  $M = Cr, Ni$  и  $Co$  [79]. Как можно видеть, для всех исследованных соединений величина  $\Delta E_{max}$  находится строго посередине маршрута миграции, что отвечает образованию



переходного комплекса  $Sr_2-O-M$  треугольной формы, см. вставку на рисунке 5.5.2. Было показано, что в рамках рассматриваемого механизма ионного переноса численные значения  $\Delta E_{max}$  коррелируют с увеличением площади указанного треугольника  $\Delta S = S - S_0$  относительно исходного значения  $S_0$  для невозмущенной кристаллической решетки; соответствующие данные представлены на рисунке 5.5.3(a).

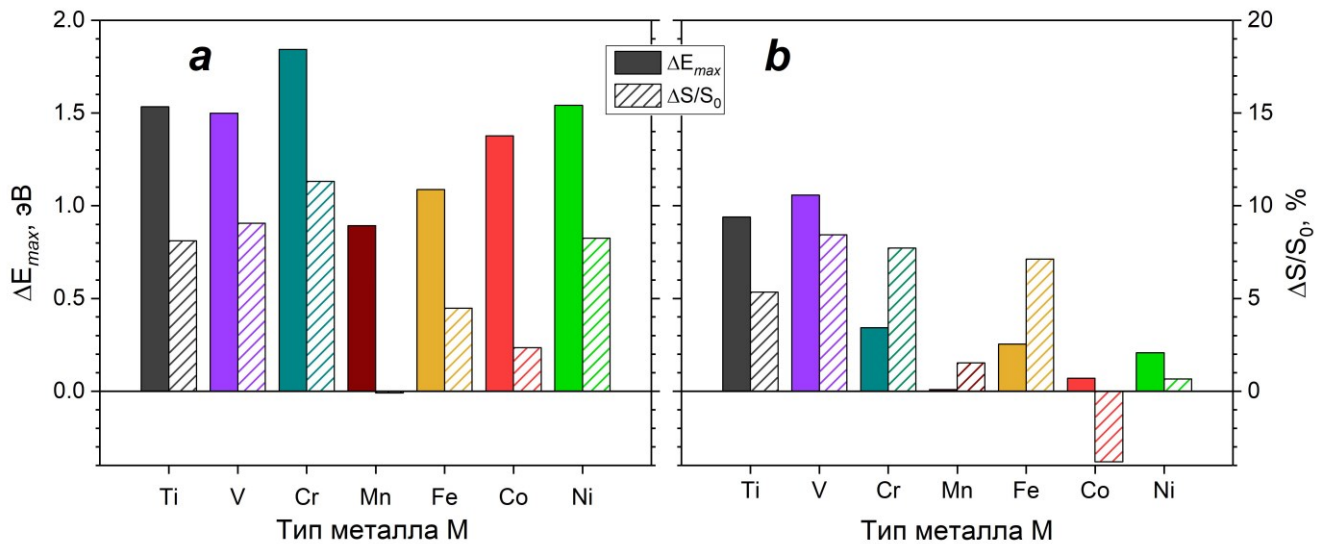


Рисунок 5.5.3 – Зависимости максимального значения барьера перескока  $\Delta E_{max}$  от природы переходного металла  $M$  для маршрута анионной миграции вблизи атомов  $M$  (a) и  $Mo$  (b) в молибдатах  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ . Также на рисунке представлены вариации относительного изменения площади  $\Delta S/S_0$  при образовании переходного комплекса. Масштаб осей ординат для панелей (a) и (b) является одинаковым

Видно, что для молибдатов с высокими значениями барьеров относительный прирост площади  $\Delta S/S_0$  может составлять более десяти процентов. Напротив, уменьшение  $\Delta E_{max}$  сопровождается менее выраженными изменениями геометрических характеристик переходного комплекса. Таким образом, стерический фактор оказывает существенное влияние на ионный перенос. В этой связи следует подчеркнуть, что важную роль в процессах перескока играет радиус ионов переходных металлов. Когда он велик, кислороду приходится расталкивать соседние катионы при образовании переходного комплекса, что приводит к значительному возрастанию энергозатратности прыжка. В то же время оптимальные значения радиуса позволяют практически нивелировать эффекты искажения решетки при формировании переходного состояния  $Sr_2-O-M$ , что непосредственно наблюдается для случая  $M = Mn$ . Тем не менее, для всех исследованных оксидов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  полученные параметры  $\Delta E_{max}$  в случае переноса вблизи переходного элемента  $M$  являются очень большими по абсолютной величине. Напротив, когда перескок иона кислорода происходит вблизи катионов молибдена, высота энергетических барьеров существенно снижается, рисунок 5.5.3(b). Так, для  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$  соответствующий

барьер фактически отсутствует. Полученный вывод хорошо согласуется с ранее опубликованными литературными данными [79]. При этом рассчитанные значения  $\Delta S/S_0$  для такого маршрута миграции уже слабо коррелируют с величинами  $\Delta E_{max}$ , рисунок 5.5.3(b). В частности, для  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  наблюдается антибатное изменение параметров  $\Delta E_{max}$  и  $\Delta S/S_0$  при переходе от комплекса  $Sr_2-O-Fe$  к его аналогу  $Sr_2-O-Mo$ : высота барьера снижается, а изменение площади треугольника при образовании переходного состояния увеличивается. Вероятно, подобное поведение может быть обусловлено вариациями зарядовой плотности на анионе кислорода в момент его непосредственного нахождения в седловой точке. Чтобы оценить влияние данного фактора были рассчитаны относительные изменения зарядов атомов кислорода  $\Delta q/q_0$  при образовании переходного комплекса по методу Бейдера [146]; результаты вычислений для обоих маршрутов перескока представлены на рисунке 5.5.4.

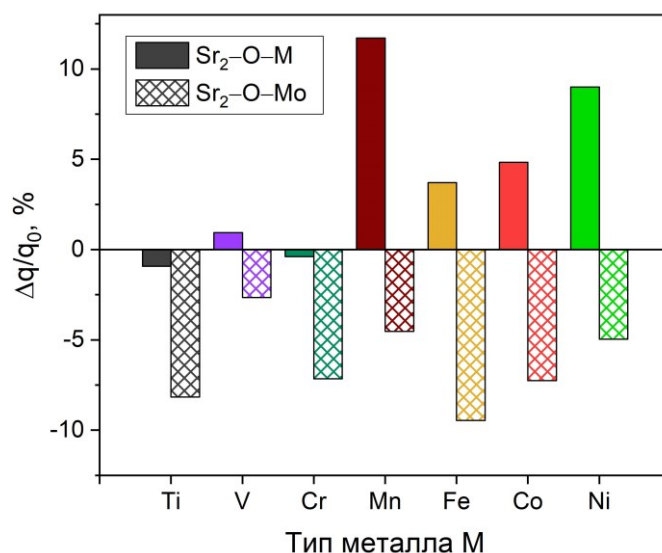


Рисунок 5.5.4 – Относительные изменения заряда на ионе кислорода  $\Delta q/q_0$  при образовании переходных комплексов  $Sr_2-O-M$  и  $Sr_2-O-Mo$  в молибдатах  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ . В качестве точки сравнения выбраны численные значения заряда  $q_0$  иона кислорода в начальной позиции рассматриваемого маршрута миграции

Как можно видеть, миграция кислорода вблизи атомов переходного металла M и Mo происходит по-разному. Именно, при образовании комплексов  $Sr_2-O-Mo$  происходит существенное перетекание заряда на катионы молибдена, тогда как для случая  $Sr_2-O-M$  осуществляется обратный процесс или изменения величины  $\Delta q/q_0$  вовсе отсутствуют. Известно, что степень зарядового переноса в перовскитоподобных структурах коррелирует с непосредственным размером мигрирующих частиц [147]. Фактически, убыль электронной плотности приводит к уменьшению размера самого аниона и, таким образом, облегчению ионной диффузии [147]. Поэтому наиболее вероятным объяснением значительного снижения величины  $\Delta E_{max}$  для

маршрутов миграции вблизи позиций молибдена может быть факт сжатия самих атомов кислорода, перемещающихся в кристаллической решетке оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ .

Математическую модель ионного транспорта для рассматриваемых соединений целесообразно формулировать в рамках вероятностного подхода [148]. При этом необходимо учитывать, что кислород-ионный перенос в молибдатах происходит по вакансионному механизму, где миграционный путь аниона  $\text{O}^{2-}$  пролегает вблизи двух разных атомов – молибдена Мо и переходного металла М. Данная картина несколько отличается от традиционно рассматриваемой задачи миграции по однородному кристаллу [139]. Кроме того, для ряда соединений необходимо также учитывать влияние антисайт дефектов, нарушающих регулярное строение решетки молибдатов. Принимая во внимание вышеуказанные обстоятельства, построение и обоснование модели ионной проводимости в исследуемых соединениях необходимо прописать более подробно, что и будет сделано далее.

Рассмотрим задачу миграции ионов кислорода в полностью упорядоченной структуре двойного перовскита при малом градиенте электрического поля, следуя традиционной методологии [139]. В первом приближении не будем учитывать присутствия антисайт дефектов – их влияние можно будет оценить в дальнейшем. Также, в связи с малыми значениями кислородной нестехиометрии  $\delta$  в оксидах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  даже при повышенных температурах, в качестве движущихся частиц будем рассматривать именно вакансии кислорода, совершающие дискретные прыжки в регулярные узлы кислорода за характерное время  $\Delta t$ . Представим плоскость в кристалле  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  площадью  $1 \text{ см}^2$ , перпендикулярную направлению переноса, и проходящую в условно выбранной точке отсчета  $r_0$ . Тогда, в начальный момент времени  $t_0$  в непосредственной близости от данной плоскости плотность потока вакансий будет пропорциональна разности суммарного количества прыжков за время  $\Delta t$  вдоль и против направления поля, соответственно. При этом половина из этих прыжков будет происходить вблизи ионов молибдена, а оставшаяся половина – вблизи позиций переходного металла, что отвечает двумерной постановке задачи. Как можно видеть из общего строения кристаллической решетки двойных перовскитов (см. рис. 1.2.1), при удалении вакансий от базовой плоскости с координатой  $r_0$  на характерную дистанцию прыжка  $\Delta r$ , ситуация зеркально изменится. Теперь, мигрирующие частицы, изначально находившиеся вблизи ионов молибдена, окажутся в непосредственном контакте с ионами металла М, и наоборот. Ранее было показано, что барьеры миграции для этих двух случаев достаточно сильно различаются, см. рисунок 5.5.3. Поэтому профиль потенциальной энергии для вакансий можно представить периодически модулированным по амплитуде, что схематически показано на рисунке 5.5.5.

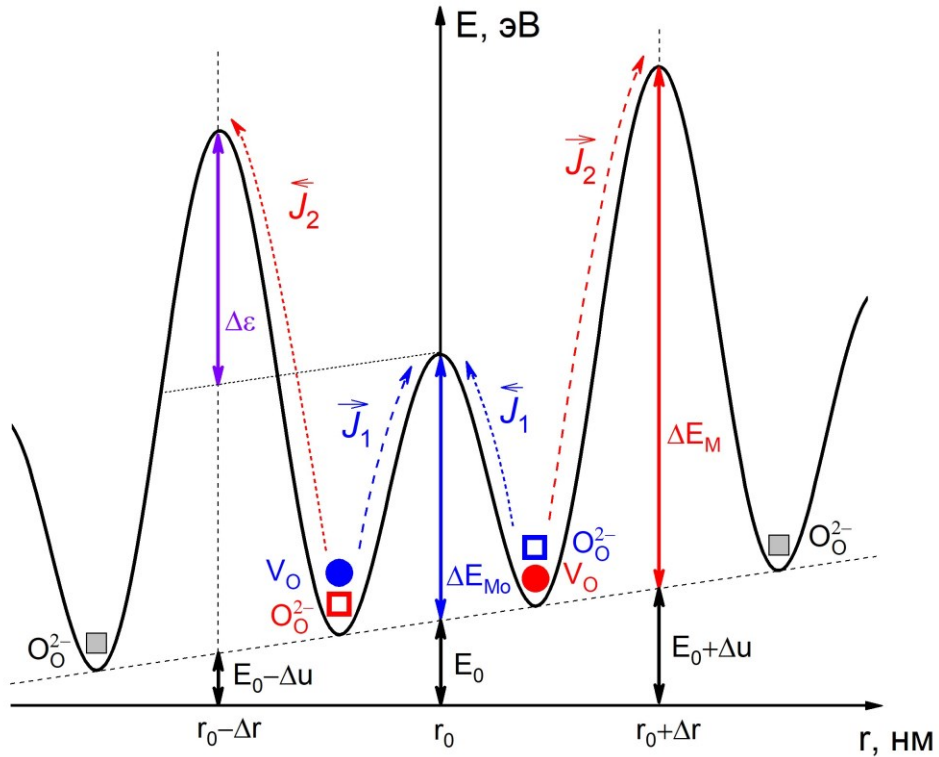


Рисунок 5.5.5 – Схематическое изображение профиля ионной миграции в идеальном упорядоченном по катионной подрешетке кристалле  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Также на рисунке показаны направления перескока вакансий из различных кристаллографических позиций

Соответственно, суммарный поток дефектов через кристалл можно рассматривать как сумму плотностей потоков вдоль выбранного направления. Таким образом, исходно двумерная задача может быть сведена к эффективно одномерной. В этой связи удобнее рассматривать прыжки вакансий через неэквивалентные энергетические барьеры как попытки перескока из двух узлов, находящихся в непосредственной близости от базовой плоскости, рисунок 5.5.5. Для удобства обозначим плотность потока через барьер  $\Delta E_{max} = \Delta E_{Mo}$  вблизи молибдена как  $J_1$ , а через барьер  $\Delta E_{max} = \Delta E_M$  вблизи переходного металла – как  $J_2$ . Согласно [148], в случае малого градиента электрического поля можно принять, что высота потенциальных барьеров миграции вакансий возрастает линейно в сторону увеличения градиента, рисунок 5.5.5. Следуя [148], результирующие плотности потока вакансий  $J_1$  и  $J_2$  будут определяться как разность соответствующих величин для более и менее вероятного процессов перескока (т.е. по и противоположно направлению приложенного поля), а именно:

$$J_1 = \vec{J}_1 - \check{J}_1 = n_{V_o} v_1^\# x_{O_0^{2-}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{Mo} - E_0}{k_B T}\right) \cosh\left(\frac{\Delta u}{2k_B T}\right), \quad (5.5.2)$$

$$J_2 = \vec{J}_2 - \check{J}_2 = n_{V_o} v_2^\# x_{O_0^{2-}} \exp\left(\frac{-\Delta E_M - E_0}{k_B T}\right) \cosh\left(\frac{\Delta u}{2k_B T}\right), \quad (5.5.3)$$

где  $n_{V_o}$  обозначает поверхностную концентрацию вакансий в плоскости, проходящей перпендикулярно направлению приложенного поля, и непосредственно пересекающей

регулярные позиции кислорода,  $E_0$  – произвольно выбранную точку отсчета энергии,  $v_1^\#$  и  $v_2^\#$  – частоты попыток перескока,  $x_{O_0^{2-}}$  – фракцию доступных для прыжка мест, а  $\Delta u$  – изменение потенциальной энергии профиля миграции, вызванное приложением внешнего электрического поля. Последнюю величину можно рассчитать, как [139, 148]:

$$\Delta u = \frac{z|\bar{e}|\Delta r}{2} \left( \frac{d\varphi}{dr} \right), \quad (5.5.4)$$

где  $z$  – зарядовое число мигрирующей частицы (для кислородной вакансии  $z = +2$ ), а  $d\varphi/dr$  – градиент электрического потенциала. Подставляя выражение (5.5.4) в (5.5.3) и (5.5.2) с учетом малости градиента поля ( $\Delta u \ll k_B T$ ), домножая на  $z|\bar{e}|$ , а также выполняя переход от поверхностных ( $n_{V_O}$ ) к объемным ( $C_{V_O}$ ) концентрациям [139] получим уравнения, связывающие плотности тока вакансий  $j_i$  с внешними условиями и параметрами материала:

$$j_1 = - \frac{z^2 |\bar{e}|^2 \Delta r^2 C_{V_O} v_1^\# x_{O_0^{2-}}}{2k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta E_{M_0}}{k_B T}\right) \frac{d\varphi}{dr} = -\sigma_1 \frac{d\varphi}{dr}, \quad (5.5.5)$$

$$j_2 = - \frac{z^2 |\bar{e}|^2 \Delta r^2 C_{V_O} v_2^\# x_{O_0^{2-}}}{2k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta E_M}{k_B T}\right) \frac{d\varphi}{dr} = -\sigma_2 \frac{d\varphi}{dr}, \quad (5.5.6)$$

Необходимо отметить, что в формулах (5.5.5) и (5.5.6) уровень отсчета энергии  $E_0$  для выбранной базовой плоскости был принят равным нулю для большего удобства. Таким образом, уравнения (5.5.5) и (5.5.6) фактически представляют собой запись закона Ома для конкретного маршрута миграции, где параметры  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  обозначают соответствующие ионные проводимости. Как уже было упомянуто ранее, кристаллическая структура рассматриваемых молибдатов подразумевает периодически модулированный потенциал, в результате чего акт переноса всегда включает последовательность из двух прыжков – вблизи атома переходного металла и затем вблизи иона молибдена. Поэтому, итоговую плотность ионного тока в регулярной решетке (т.е. без антисайт дефектов) –  $j_{ion}^R$  целесообразно определить как перенос в цепи последовательно соединенных проводников, что математически можно записать как:

$$j_{ion}^R = -2 \left( \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right) \frac{d\varphi}{dr} = -\sigma_{ion}^R \frac{d\varphi}{dr}, \quad (5.5.7)$$

где  $\sigma_{ion}^R$  уже соответствует полной ионной проводимости материала с идеальной структурой двойного перовскита. Пренебрегая различием между частотами попыток перескока вблизи ионов молибдена и переходного металла ( $v_2^\# \approx v_1^\# = v_{ion}^\#$ ) и проводя несложные алгебраические преобразования, получим следующее выражение для величины  $\sigma_{ion}^R$ :

$$\sigma_{ion}^R = \frac{z^2 |\bar{e}|^2 \Delta r^2 C_{V_O} v_{ion}^\# x_{O_0^{2-}}}{2k_B T} \left( \exp\left(\frac{-\Delta \varepsilon}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_M}{k_B T}\right), \quad (5.5.8)$$

где  $\Delta \varepsilon$  обозначает разность между энергетическими барьерами  $\Delta E_M$  и  $\Delta E_{M_0}$ , рисунок 5.5.5. Уравнение (5.5.8) может быть преобразовано к более удобному для вычислений виду. Так, длина

прыжка  $\Delta\gamma$  непосредственно связана с параметром решетки двойного перовскита  $a$  через соотношение  $\Delta\gamma = \sqrt{2}a/4$ , см. рисунок 1.2.1. В свою очередь, объемная концентрация вакансий может быть выражена через мольную, определяемую с помощью дефектной структуры, как  $C_{V_O} = [V_{O(Mo-M)}]/a^3$ . Наконец, фракцию доступных мест легко определить через концентрацию заполненных узлов кислорода  $[O_{O(Mo-M)}^{2-}]$  и общее количество кислородных позиций в расчете на одну формульную единицу. Тогда, учитывая все вышеупомянутые связи, выражение (5.5.8) можно привести к следующему виду:

$$\sigma_{ion}^R = \frac{|e|^2 v_{ion}^\#}{24ak_B T} [V_{O(Mo-M)}][O_{O(Mo-M)}^{2-}] \left( \exp\left(\frac{-\Delta\epsilon}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E_M}{k_B T}\right), \quad (5.5.9)$$

что соответствует ионному транспорту только в полностью упорядоченных по катионной подрешетке молибдатах. Важно отметить, что для рассматриваемого случая при расчете концентраций  $[O_{O(Mo-M)}^{2-}]$  необходимо учитывать все позиции кислорода в решетке, поскольку они являются полностью равнозначными с точки зрения процессов ионной миграции.

Как было указано выше, ряд материалов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  обладает существенным катионным разупорядочением, поэтому использование для оценки их ионной проводимости выражения (5.5.9) является некорректным. При этом барьеры ионной миграции вблизи позиций молибдена существенно ниже, чем в случае переходного металла  $M$ , см. рисунок 5.5.4. Поэтому целесообразно предположить, что в условиях высоких концентраций АС дефектов ионный перенос в рассматриваемых молибдатах должен существенно возрастать. Чтобы подтвердить указанную гипотезу, была сформулирована соответствующая математическая модель, учитывающая катионное разупорядочение в явном виде. Краткое изложение основных допущений и аппроксимаций при разработке данной модели представлено далее.

Рассмотрим задачу миграции ионов кислорода в частично разупорядоченной структуре двойного перовскита; граничные условия выберем аналогично ранее рассмотренным при выводе выражения для  $\sigma_{ion}^R$ . Тогда, профиль потенциальной энергии вдоль направления миграции окажется случайно-модулированным по амплитуде, что затрудняет аналитическую формулировку плотностей потоков вакансий. Чтобы разрешить указанные трудности, необходимо заменить реальное распределение катионов в решетке на модельное, при котором в каждой конкретной плоскости, перпендикулярной направлению переноса, будет некоторое усредненное количество АС дефектов, формирующих “каналы” ионного тока вблизи позиций молибдена. Таким образом можно получить энергетический ландшафт со строго изменяющейся в пространстве амплитудой с максимальным значением барьера  $\Delta E_{max} = \Delta E_{Mo}$ . Тогда, учитывая все ранее сделанные допущения, соответствующую плотность потока  $j_{ion}^{AC}$  можно записать как:

$$j_{ion}^{AC} = - \frac{z^2 |\bar{e}|^2 \Delta r^2 C_{V_{O(AC)}} v_{ion}^{\#} x_{O_{O(AC)}^{2-}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{Mo}}{k_B T}\right) d\varphi}{2k_B T} \frac{d\varphi}{dr}, \quad (5.5.10)$$

где  $C_{V_{O(AC)}}$  и  $x_{O_{O(AC)}^{2-}}$  обозначают объемную концентрацию вакансий и мольную долю заполненных позиций кислорода, координированных АС дефектами. Величину  $C_{V_{O(AC)}}$  можно непосредственно получить из моделей дефектной структуры. В свою очередь, фракцию доступных мест для перескока  $x_{O_{O(AC)}^{2-}}$  целесообразно определить через отношение равновесной концентрации  $[O_{O(Mo-Mo)}^{2-}]$  к параметру  $w_{Mo-Mo}$ , обсуждавшемуся ранее (см. раздел 5.4). Используя уравнение (5.4.17) и следуя дальнейшей логике преобразований (см. вывод уравнения (5.5.9) и его обсуждение) общее выражение для ионной проводимости в разупорядоченном молибдате  $\sigma_{ion}^{AC}$  может быть записано как:

$$\sigma_{ion}^{AC} = \frac{|\bar{e}|^2 v_{ion}^{\#}}{\zeta a k_B T} [V_{O(Mo-Mo)}] [O_{O(Mo-Mo)}^{2-}] \left( \cosh\left(\frac{\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T}\right) \right)^2 \exp\left(\frac{-\Delta E_{Mo}}{k_B T}\right). \quad (5.5.11)$$

Полученное соотношение показывает, что, если величина энтальпии  $\Delta H_f^0(AC)$  будет достаточно мала, катионный беспорядок может существенно интенсифицировать процессы анионного транспорта. В реальном материале наблюдается распределение областей относительного порядка и разупорядочения; соответственно, полную ионную проводимость  $\sigma_{ion}$  необходимо определить как свойство смеси двух крайних состояний, характеризуемых параметрами  $\sigma_{ion}^{AC}$  и  $\sigma_{ion}^R$ . В качестве количественного критерия смешения целесообразно использовать фракцию АС дефектов, т.е. величину  $[AC]$ , определяемую уравнением (5.2.3). Следовательно, итоговое выражение для  $\sigma_{ion}$  после некоторых преобразований может быть представлено как:

$$\sigma_{ion} = \frac{1}{2} \operatorname{sech}\left(\frac{\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T}\right) \left( \sigma_{ion}^{AC} \exp\left(\frac{-\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T}\right) + \sigma_{ion}^R \exp\left(\frac{\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T}\right) \right). \quad (5.5.12)$$

Тогда, используя значения энтальпий дефектообразования и барьеров ионной миграции возможно рассчитать величину  $\sigma_{ion}$  как функцию катионного состава молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  и их кислородной нестехиометрии. Важно отметить, что расчет эффективной частоты попыток перескока  $v_{ion}^{\#}$ , фигурирующей в уравнениях (5.5.9) и (5.5.11), с помощью первопринципных методов является достаточно трудоемким. Поэтому для её оценки были использованы данные работы [141], где показано, что соответствующий параметр для перовскитоподобных оксидов имеет величину порядка  $10^{13}$  Гц. Результаты вычислений ионной проводимости рассматриваемых соединений в условиях, близких к рабочим для СТ ТОТЭ (температура 1073 К и парциальное давление кислорода  $10^{-25}$  атм) представлены на рисунке 5.5.6.

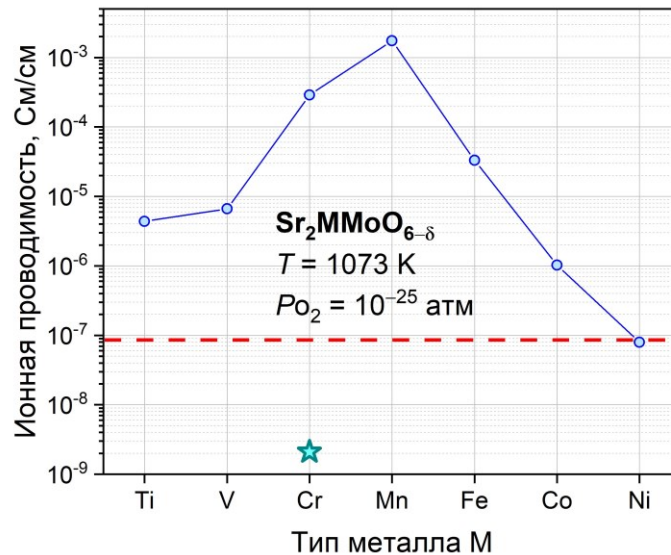


Рисунок 5.5.6 – Зависимость ионной проводимости молибдатов  $Sr_2M MoO_{6-\delta}$  от природы замещающего элемента M при температуре 1073 К и парциальном давлении кислорода  $10^{-25}$  атм (точки). Линии приведены для удобства восприятия. Звездообразный символ соответствует величине  $\sigma_{ion}^R$ , рассчитанной для оксида  $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$ . Горизонтальный пунктир отвечает численному значению ионной проводимости  $SrTiO_3$  при 1073 К, полученному экстраполяцией экспериментальных данных по кислородной проницаемости [149]

Как можно видеть, зависимость ионной проводимости молибдатов  $Sr_2M MoO_{6-\delta}$  от природы переходного металла M носит колоколообразный характер; наибольшие значения  $\sigma_{ion} \approx 0.002$  См/см достигаются для случая, когда  $M = Mn$ . При этом разброс величины  $\sigma_{ion}$  составляет более 4 порядков. Также необходимо отметить, что полученные численные оценки разумно коррелируют с известными экспериментальными результатами для  $SrTiO_3$  [149]: соответствующие данные также показаны на рисунке 5.5.6. В целом, рассчитанные значения ионной проводимости оказываются существенно более низкими по сравнению с традиционными электродными материалами. Так, например, характерная величина  $\sigma_{ion}$  для YSZ – основного компонента Ni-YSZ керметного анода СТ ТОТЭ составляет около 0.03 См/см при 1073 К [149]. Тем не менее, для ряда соединений, в частности, для  $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$ ,  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , полученные результаты показывают потенциальную перспективность их использования в качестве топливных электродов в высокотемпературных электрохимических устройствах. Важно подчеркнуть, что параметр  $\sigma_{ion}^R$  для  $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$  с идеальной структурой двойного перовскита на ~5 порядков меньше значения  $\sigma_{ion}$ , см. рисунок 5.5.6. Таким образом, присутствие антисайт дефектов в кристаллической решетке исследуемых молибдатов негативно сказывается на их электронной проводимости, однако может способствовать существенному росту параметров ионного транспорта. Соответственно, при разработке новых молибден-содержащих материалов для анодов СТ ТОТЭ необходимо учитывать данные особенности.



## Глава 6. Разработка базовых принципов дизайна новых электродных материалов на основе молибдатов стронция

### 6.1 Влияние внешних условий и допирования на свойства перовскита $\text{SrMoO}_3$

Одним из наиболее эффективных методов модификации свойств кристаллических материалов является допирование. В литературном обзоре показано (см. раздел 1.6), что в текущей научной периодике отсутствуют сообщения о масштабных и систематичных исследованиях катионных замещений в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Вместе с тем, ряд опубликованных работ содержит ценные экспериментальные результаты, которые могут быть использованы для дополнительной верификации первопринципных расчетов, а также для лучшего понимания процессов, протекающих в кристаллической решетке рассматриваемых соединений. Необходимо отметить, что модификации химического состава оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  могут быть в первом приближении разделены на два основных типа. В рамках первого существенной перестройки зонной структуры при допировании не происходит, однако видоизменяются характерные межатомные расстояния внутри элементарной ячейки; подобный сценарий зачастую реализуется, когда происходит внедрение в А-подрешетку щелочных или ЦЗМ ионов. Второй тип подразумевает замещение в В-подрешетке, когда форма и положение энергетических зон электронов значительно меняются. Ввиду обозначенных допущений целесообразно прежде всего определить влияние обоих факторов на электрофизические характеристики кубического молибдата  $\text{SrMoO}_3$ . Данный объект хорошо изучен и потому непосредственное сопоставление теории и эксперимента будет объективным индикатором правильности используемых в рамках настоящей работы подходов. Соответственно, интерпретация влияния допирования на свойства сложнооксидных соединений  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  со структурой двойного перовскита с учетом тенденций, обнаруженных для простого перовскита  $\text{SrMoO}_3$ , будет носить более обоснованный характер.

Рассмотрим сначала влияние геометрических факторов на высокотемпературную электропроводность и зонную структуру кубического перовскита  $\text{SrMoO}_3$ . В качестве последней разумно определить значение ПЭС на уровне Ферми,  $N_C(E_F)$ , поскольку именно этот параметр напрямую определяет проводимость  $\sigma_e$  кристаллического материала [150]. В свою очередь, относительное изменение объема  $(\Delta V/V_0)$  элементарной ячейки  $\text{SrMoO}_3$ , где  $V_0$  есть равновесный объем при 0 К, полученный в ходе структурной релаксации, целесообразно выбрать как варьируемую переменную. Соответствующие результаты в виде зависимостей  $N_C(E_F) = f(\Delta V/V_0)$  и  $\sigma_e/\sigma_{e(0)} = f(\Delta V/V_0)$ , где  $\sigma_{e(0)}$  обозначает проводимость  $\text{SrMoO}_3$ , вычисленную для объема ячейки  $V_0$ , представлены на рисунке 6.1.1.

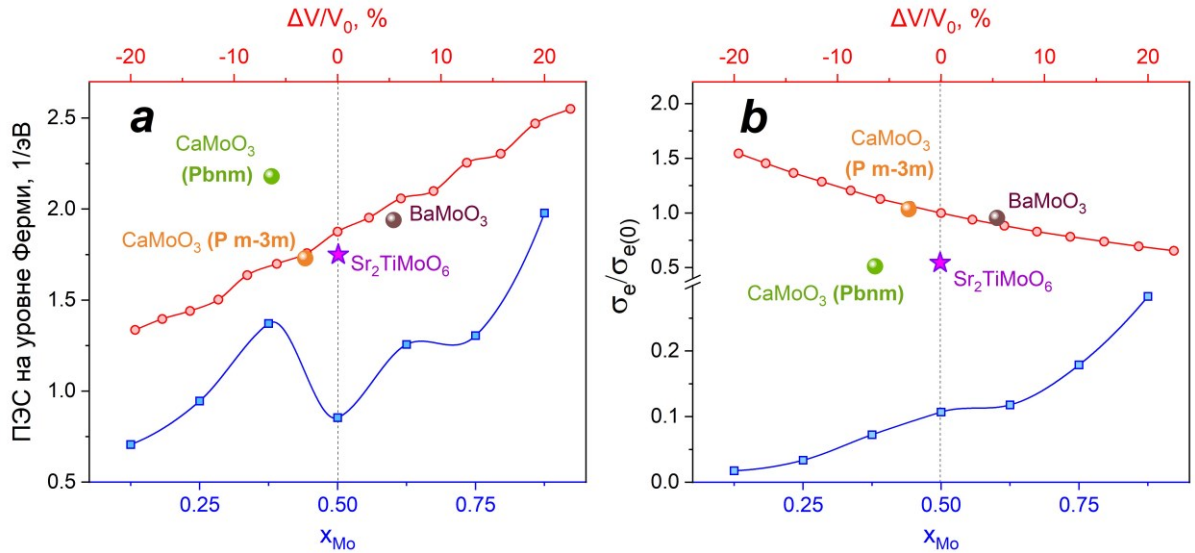


Рисунок 6.1.1 – Рассчитанные методом ТФП зависимости ПЭС на уровне Ферми (a) и относительной электропроводности (b) оксидов  $\text{AMoO}_3$ , где  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  и твердых растворов  $\text{SrMo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  от объема элементарной ячейки (красные точки) и концентрации молибдена в решетке (синие точки), соответственно. Линии приведены для удобства восприятия

Как можно видеть, полученные кривые имеют противоречивый характер: с ростом объема ячейки величина ПЭС на уровне Ферми возрастает, тогда как результирующая проводимость падает. Для лучшего понимания обнаруженных тенденций целесообразно рассмотреть функциональные зависимости спектров ПЭС оксида  $\text{SrMoO}_3$  от объема в более широком энергетическом интервале; соответствующие данные в виде цветовой карты представлены на рисунке 6.1.2(a).

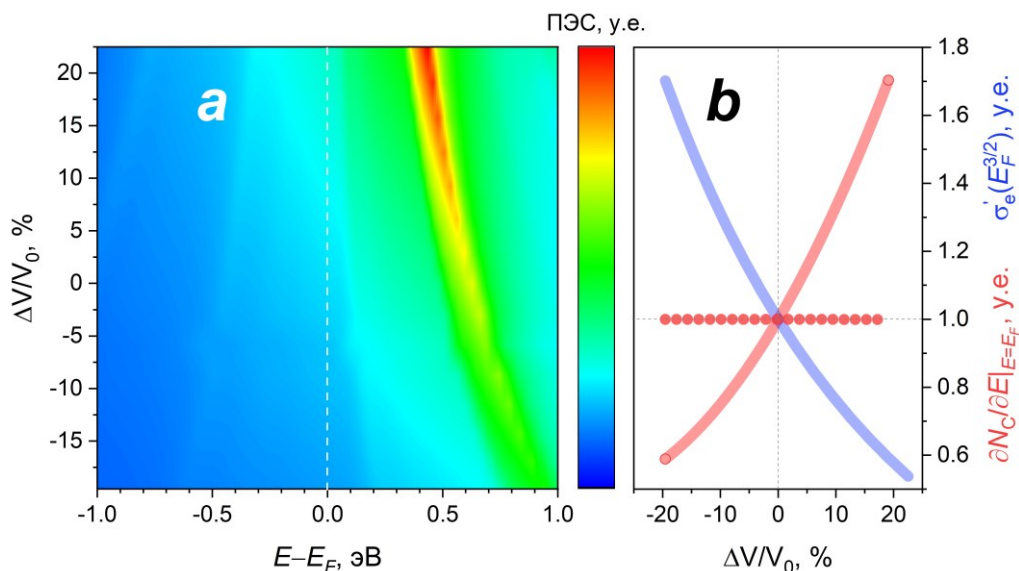


Рисунок 6.1.2 – Спектр ПЭС оксида  $\text{SrMoO}_3$  как функция энергии и объема ячейки (a). Положение уровня Ферми показано белым пунктиром, минимальные значения ПЭС соответствуют синему цвету, максимальные – красному. Зависимости параметров  $\sigma'_e(E_F^{3/2})$  и  $\partial N_C(E)/\partial E|_{E=E_F}$  от изменений относительного объема  $\Delta V/V_0$  в  $\text{SrMoO}_3$  (b). Линиями обозначены непосредственно расчетные значения, точками – значения с учетом условия (6.1.2)

Видно, что при увеличении объема одновременно возрастают как величина ПЭС на уровне Ферми, так и её первая производная по энергии, см. рисунок 6.1.2(b). В свою очередь, в рамках модели квазисвободного электронного газа проводимость конкретного материала с точностью до членов первого порядка может быть аппроксимирована известной формулой [150]:

$$\frac{\sigma_e}{\tau} = \frac{\sigma'_e}{\tau} + \frac{\sigma''_e}{\tau} = \frac{1}{\tau} \left( \sigma'_e(E_F^{3/2}) + \frac{\pi^2}{6} C_e (k_B T)^2 \frac{\partial N_C(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F} \right), \quad (6.1.1)$$

где параметр  $\sigma'_e$  прямо пропорционален величине  $E_F^{3/2}$ , а  $C_e$  обозначает энергонезависимую константу [150]. Поэтому с формальной точки зрения наблюдаемое снижение электропроводности SrMoO<sub>3</sub> с ростом  $\Delta V/V_0$  выглядит неправильно. Однако необходимо учитывать, что вклад поправки  $\sigma''_e$  в общую проводимость  $\sigma_e$  для металлоподобных систем является небольшим; можно показать [150], что отношение параметров  $\sigma'_e$  и  $\sigma''_e$ , фигурирующих в записи формулы (6.1.1), в общем случае записывается как:

$$\frac{\sigma'_e}{\sigma''_e} \approx 8 \left( \frac{E_F}{k_B T} \right)^2. \quad (6.1.2)$$

Следовательно, именно численное значение уровня Ферми показывает, насколько сильно влияет поправка  $\sigma''_e$  на транспортные свойства рассматриваемого оксида. В первом приближении величина  $E_F \sim N_e^{2/3}$ , а значит, с ростом размеров элементарной ячейки уровень Ферми будет уменьшаться, так как на одно и то же число электронов будет приходиться всё больший объем. Количественные оценки по формуле (6.1.2) показывают, что даже двухкратное снижение параметра  $E_F$  приводит к величине  $\sigma'_e/\sigma''_e \approx 10^5$ , что исключает необходимость учета фактора  $\sigma''_e$  для случая SrMoO<sub>3</sub>, см. рисунок 6.1.2(b). Тогда, электропроводность указанного молибдата будет определяться исключительно вкладом  $\sigma'_e$ , тем самым, снижаясь с увеличением  $\Delta V/V_0$ . Соответствующая зависимость  $\sigma'_e = f(\Delta V/V_0)$ , представленная на рисунке 6.1.2(b), полностью подтверждает сделанный вывод. Важно отметить, что рассчитанные значения электропроводности и ПЭС на уровне Ферми для других молибдатов, в частности для кубических CaMoO<sub>3</sub> и BaMoO<sub>3</sub>, где параметры элементарной ячейки существенно отличаются от таковых для SrMoO<sub>3</sub>, также разумно согласуются с отмеченными тенденциями, рисунок 6.1.1. При этом выраженное расхождение с известным экспериментальным результатом [29], обнаруженное для оксида CaMoO<sub>3</sub>, объясняется структурными искажениями. Действительно, согласно экспериментам [29], молибдат кальция обладает орторомбической структурой с симметрией  $R\bar{3}m$  и развернутыми октаэдрами MoO<sub>6</sub>. Расчет обозначенных выше свойств для материала с таким типом решетки приводит к правильным результатам – величина  $\sigma_e$  для CaMoO<sub>3</sub> оказывается наименьшей, а значение  $N_C(E_F)$  наибольшим среди остальных оксидов серии AMoO<sub>3</sub> [28].

В качестве иллюстративного примера влияния допирования простого перовскита  $\text{SrMoO}_3$  по В-подрешетке целесообразно рассмотреть оксиды в системе  $\text{SrTi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ . Данные объекты являются особенно удобными, поскольку представляют собой неограниченный твердый раствор [151]. Учитывая сложность моделирования подобных материалов первопринципными методами [133] в рамках настоящей работы катионное распределение внутри кристаллической решетки  $\text{SrTi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$  аппроксимировали с помощью случайного размещения ионов титана по позициям молибдена в увеличенной до 80 атомов  $2 \times 2 \times 4$  сверхячейке  $\text{SrMoO}_3$ . В частности, сверхячейка номинального состава  $\text{SrTi}_{0.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_3$  показана на рисунке 6.1.3.

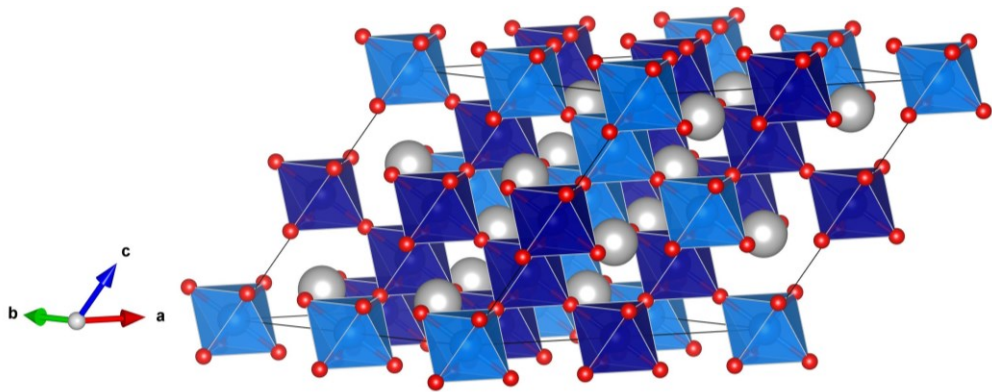


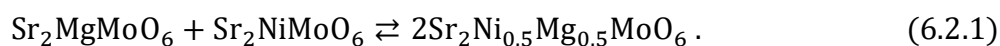
Рисунок 6.1.3 – Схематичное изображение расчетной сверхячейки состава  $\text{SrTi}_{0.375}\text{Mo}_{0.625}\text{O}_3$ . Атомы стронция показаны серым цветом, кислорода – красным. Атомы титана и молибдена размещены внутри светло- и темносиних полиэдров, соответственно

Результаты расчетов изменения проводимости и ПЭС на уровне Ферми от концентрации молибдена  $x_{\text{Mo}} \equiv 1 - x$  в решетке для рассматриваемых твердых растворов  $\text{SrTi}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$  представлены на рисунке 6.1.1. Видно, что катионный беспорядок сложным образом влияет на зонную структуру данных оксидов. При этом соответствующие изменения проводимости  $\sigma_e$  демонстрируют закономерное увеличение с ростом количества атомов молибдена. Кроме того, обращает на себя внимание факт существенного различия физических свойств упорядоченного и разупорядоченного титанато-молибдата  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ . Как уже указывалось ранее, антисайт дефекты и общий структурный беспорядок крайне негативно влияют на итоговую электронную проводимость, однако они могут способствовать существенной интенсификации параметров ионного транспорта. В целом, с точки зрения дизайна новых материалов подобные отклонения от регулярных мотивов структуры перовскита/двойного перовскита следует воспринимать как дополнительную сложность, плохо поддающуюся рациональному прогнозированию.

## 6.2 Катионное замещение в молибдатах с полупроводниковым типом проводимости

Как было показано в разделе 1.6, допирование молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  неоднозначно влияет на их высокотемпературные электротранспортные свойства. При этом формирование катионного беспорядка и замещение части ионов молибдена на другие металлы может сильно ухудшать функциональные характеристики соответствующих оксидов, см. рисунки 5.5.1 и 6.1.1. В этой связи необходимо отметить, что наиболее подробные исследования допированных анодных материалов на основе  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  были выполнены для системы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  с номинально полупроводниковым характером электронного переноса [87], что обусловлено простотой синтеза твердых растворов указанного состава, а также высокими мощностными характеристиками итоговых сборок СТ ТОТЭ [88]. Тем не менее, многие фундаментальные свойства молибдатов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  изучены недостаточно подробно – так, отсутствуют сведения о специфике их дефектной структуры и термодинамической стабильности. Кроме того, интерпретация особенностей электронного транспорта в этих материалах, как уже указывалось ранее, носит противоречивый характер. Поэтому при обсуждении потенциальных способов модификации химического состава оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  целесообразно рассмотреть влияние допирования магнием никель-содержащего молибдата на его электронную, кристаллическую и дефектную структуру, в том числе, с использованием первопринципных методов ТФП.

Поскольку ряд твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  является непрерывным, разумно проанализировать крайние оксиды  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , а также наполовину замещенный  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . В рамках первопринципных расчетов последний состав был получен замещением двух атомов никеля на магний в исходно кубической структуре идеального двойного перовскита. Следует отметить, что образование оксида  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$  может рассматриваться как результат протекания следующей химической реакции:



Непосредственный расчет с помощью метода ТФП изменения полной электронной энергии в ходе процесса, описываемого уравнением (6.2.1), приводит к величине  $-10$  мэВ, которая фактически не зависит от конкретного размещения примесных катионов в исследуемой ячейке. Это показывает, что растворение магния в подрешетке никеля происходит в большей степени за счет конфигурационного перераспределения ионов в В-подрешетке и, как следствие, увеличения соответствующего энтропийного вклада. Таким образом, наблюдаемая в эксперименте непрерывная область твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  имеет под собой энтропийную природу.

Результаты атомной релаксации ячейки комплектного по кислороду оксида  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$  в сопоставлении с аналогичными данными для исходных соединений, также рассчитанными с помощью метода ТФП, представлены в таблице 6.2.1.

Таблица 6.2.1 – Расчётные значения структурных и энергетических параметров молибдатов, полученные методом ТФП. В скобках представлены известные из литературы и определенные в настоящей работе результаты. Символом \* отмечены данные, полученные экстраполяцией экспериментальных значений при 773 К к температуре 298 К с использованием коэффициентов термического расширения, приведенных в работе [12]

Параметр	$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$	$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$
$a$ , Å	7.904 (7.900* [34])	7.8745 (7.860 [152])	7.889 (7.881* [35])
$V$ , Å <sup>3</sup>	493.78 (493.04* [34])	488.28 (485.59 [152])	490.97 (489.49* [35])
$d(\text{Ni}-\text{O})$ , Å	–	2.016 (2.003)	2.019 (1.998)
$d(\text{Mo}-\text{O})$ , Å	1.904 (1.814* [34])	1.921 (1.937)	1.925 (1.953)
$d(\text{Mg}-\text{O})$ , Å	2.046 (2.021* [34])	–	2.019 (1.998)
$\mu(\text{Ni})$ , $\mu_B$	–	1.75	1.75
$\mu(\text{Mo})$ , $\mu_B$	0.0	0.02	0.02
$E_g$ , эВ	1.95 (2.7 [75])	1.85 (2.1 [77])	1.72

Можно видеть хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений параметров кристаллической решетки рассматриваемых молибдатов. Дополнительно следует отметить, что размер элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  практически линейно уменьшается с ростом концентрации магния, что согласуется с соответствующей разницей радиусов ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в октаэдрическом окружении [15].

Рассмотрим более подробно строение энергетических зон в твердых растворах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ . На рисунке 6.2.1 представлены рассчитанные спектры ПЭС и ППЭС для молибдатов указанного состава. В таблице 6.2.1 также приведены полученные значения ширины запрещенной зоны и магнитные моменты на атомах молибдена и никеля. Видно, что исследуемые соединения  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  являются антиферромагнитными (при  $x \leq 1$ ) или немагнитными (при  $x = 1$ ) полупроводниками, что согласуется с литературными данными [71, 73]. Расчетная ширина щели 1.95 эВ в  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  удовлетворительно (для функционала GGA) соответствует экспериментально измеренному значению 2.7 эВ [75].

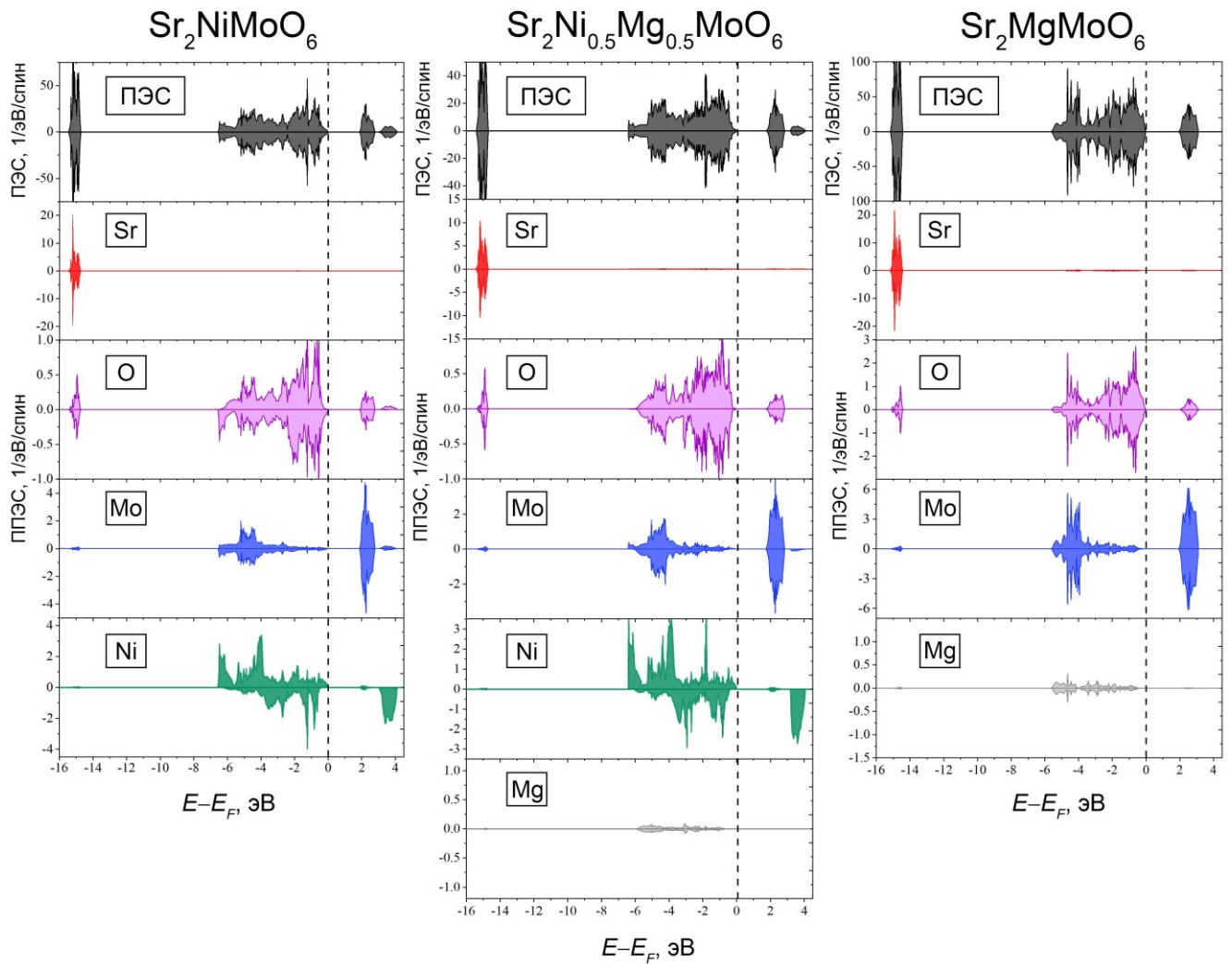


Рисунок 6.2.1 – Рассчитанные полные и парциальные плотности электронных состояний в твердых растворах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ . Спектры ППЭС рассчитаны для единичных атомов. Отрицательные значения соответствуют состояниям электронов с противоположным спином. Вертикальные пунктирные линии обозначают положение уровня Ферми

Рассчитанные магнитные моменты  $\mu(\text{Mo}) = 0 \mu_B$  и  $\mu(\text{Ni}) = 1.75 \mu_B$  для оксидов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  соответствуют формальным степеням окисления ионов  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  как и в случае незамещенного  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , что также подтверждается экспериментально [153]. В целом, представленные в таблице 6.2.1 и на рисунке 6.2.1 данные показывают, что введение магния, не изменяя общего характера электронного спектра, сопровождается в основном лишь некоторым увеличением ширины запрещенной зоны. Это позволяет дать простую интерпретацию наблюдаемому в эксперименте снижению значений термоактивированной электропроводности в  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  с ростом содержания магния [87], как следствию уменьшения концентрации электронов в зоне проводимости. Соответственно, ранее высказанное для объяснения этого эффекта предположение о возникновении металлоподобных состояний вблизи уровня Ферми [87] представляется неверным. Важно отметить, что зона проводимости в оксидах

$\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  формируется практически исключительно электронными состояниями молибдена, как и для остальных молибдатов. В свою очередь, энергетические уровни магния находятся в области низких энергий и практически не влияют на форму электронного спектра у потолка валентной зоны, которая образована гибридными никелево-кислородными состояниями. Таким образом, избирательное замещение магнием атомов переходного металла М в кристаллической решетке двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  принципиально не изменяет их зонной структуры.

Как уже указывалось ранее, исследуемые соединения обладают высокими значениями энтальпий образования кислородных вакансий. Вероятно, допирование одной из подрешеток может приводить к локальному перераспределению электронной плотности и результирующему увеличению общей нестехиометричности оксида. Действительно, проведенные расчеты показали, что наполовину замещенный магнием молибдат  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  является более восприимчивым к образованию вакансий в кислородных позициях между атомами никеля и молибдена, таблица 6.2.2.

Таблица 6.2.2 – Расчетные значения энтальпий образования дефектов в твердых растворах  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ . В скобках приведена величина энтальпии восстановления, полученная в результате анализа дефектной структуры молибдата  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  [54]

Тип и конфигурация дефектов		Энтальпия образования $\Delta H_{f(i)}^0$ , эВ		
		$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$	$\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$	$\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$
$V_{\text{O}}$	Mg–V <sub>O</sub> –Mo	4.26 (3.8 [54])	–	4.58
	Ni–V <sub>O</sub> –Mo	–	3.82	3.43
AC	Mg–Mo	3.91	–	2.48
	Ni–Mo	–	2.38	2.66
AC+V <sub>O</sub>	Mg–V <sub>O</sub> –Mg	4.93	–	5.50
	Mo–V <sub>O</sub> –Mo	6.46	7.08	6.29
	Ni–V <sub>O</sub> –Ni	–	4.31	5.09

По-видимому, возмущение электронной плотности, вносимое атомами магния при допировании никель-содержащего молибдата, уменьшает энергию связывания ионов кислорода в ближайших к магнию мостиках Ni–O–Mo за счет локальных искажений в решетке. Действительно, по результатам релаксации ячеек никель-содержащих оксидов с дефектом Ni–V<sub>O</sub>–Mo относительное изменение длины связи между атомами молибдена и никеля, координирующими вакансию, оказалось практически нулевым для  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ , в отличие от исходного  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ . Интересно отметить, что процессы деинтеркаляции кислорода из позиций вблизи



атомов магния являются еще более энергозатратными, что связано с высокой стабильностью степени окисления  $2+$  у соответствующих катионов; полученные значения энтальпии  $\Delta H_{f(V_{O(Mg-Mo)})}^0$  для  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  согласуются с результатами анализа дефектной структуры этого соединения [54], таблица 6.2.2. В свою очередь, образованием АС дефектов в рассматриваемых твердых растворах  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  фактически можно пренебречь из-за больших значений величины  $\Delta H_{f(AC)}^0$ . Таким образом можно заключить, что допирование магнием принципиально не изменяет дефектную структуру оксида  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ , однако должно приводить к определенной интенсификации процессов образования кислородных вакансий. Соответствующее экспериментальное подтверждение будет рассмотрено далее.

Рентгеновская дифрактограмма синтезированного молибдата  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  представлена на рисунке 6.2.2. Согласно выводам рентгенофазового анализа, полученный образец содержит менее 1 масс. % примесной фазы  $SrMoO_4$ , что можно считать хорошим результатом, учитывая известные сложности синтеза рассматриваемых соединений [154].

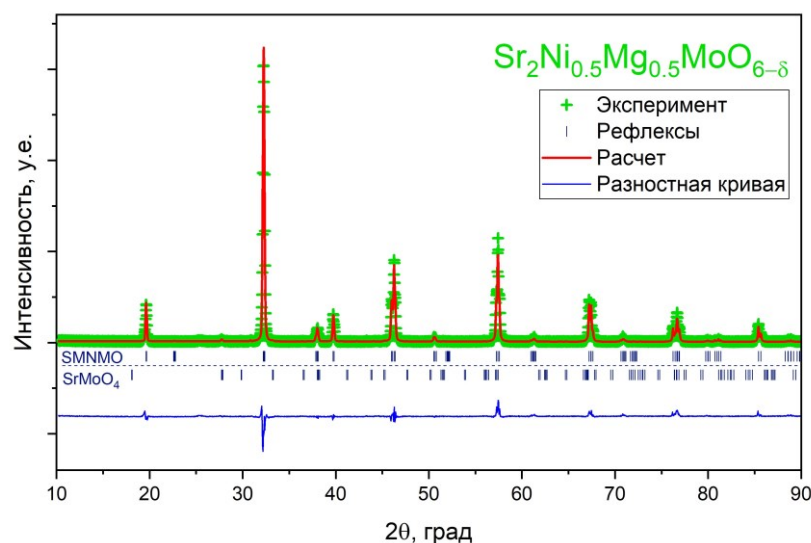


Рисунок 6.2.2 – Результаты обработки рентгенограммы оксида  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  по методу Ритвельда. Точками показаны экспериментальные данные, красной линией – расчетный спектр. Рефлексы основной (SMNMO) и примесных фаз отмечены отдельно

Уточнение структуры  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  по методу Ритвельда (см. рисунок 6.2.2) позволило заключить, что исследуемый молибдат кристаллизуются в пространственной группе  $I 4/m$ , что согласуется с литературными данными [154]. Одновременно следует отметить, что авторы [34, 35] указывают на возможность образования решетки с триклинной симметрией для твердых растворов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ . Проведенные первопринципные расчеты подтверждают оба вывода: триклинная/тетрагональная структура обладают минимальной энергией для составов с  $x = 0, 0.5$  и  $1.0$ , в полном согласии с экспериментом [34, 35, 153]. При этом разность энергий

между  $P-1$  и  $I4/m$  структурами составляет менее 1 мэВ/атом, что свидетельствует о возможности их взаимного сосуществования. В то же время, соответствующая разница между кубической и триклинной/тетрагональной элементарными ячейками составляет уже 8 мэВ/атом, что, тем не менее, существенно меньше величины тепловой энергии в области фазовых переходов  $P-1 \rightarrow I4/m$  и  $I4/m \rightarrow Fm-3m$  [34, 35]. Следовательно, полученные данные указывают на тенденцию к стабилизации кубической структуры оксидов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  при повышенных температурах и дополнительно подтверждают сделанные ранее выводы относительно устойчивости кристаллической решетки с симметрией двойного перовскита для молибдатов  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ , содержащих различные переходные металлы  $M$  в своем составе.

Результаты кулонометрических экспериментов по определению кислородной нестехиометрии  $\delta$  в  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  как функции от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе представлены на рисунке 6.2.3(a). Аналогично исходному молибдату  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ , привязка полученных  $P_{O_2} - T - \Delta\delta$  диаграмм к абсолютным значениям осуществлялась по асимптотическому пределу изотерм  $\Delta\delta = f(P_{O_2})$  при  $P_{O_2} \rightarrow 1$ .

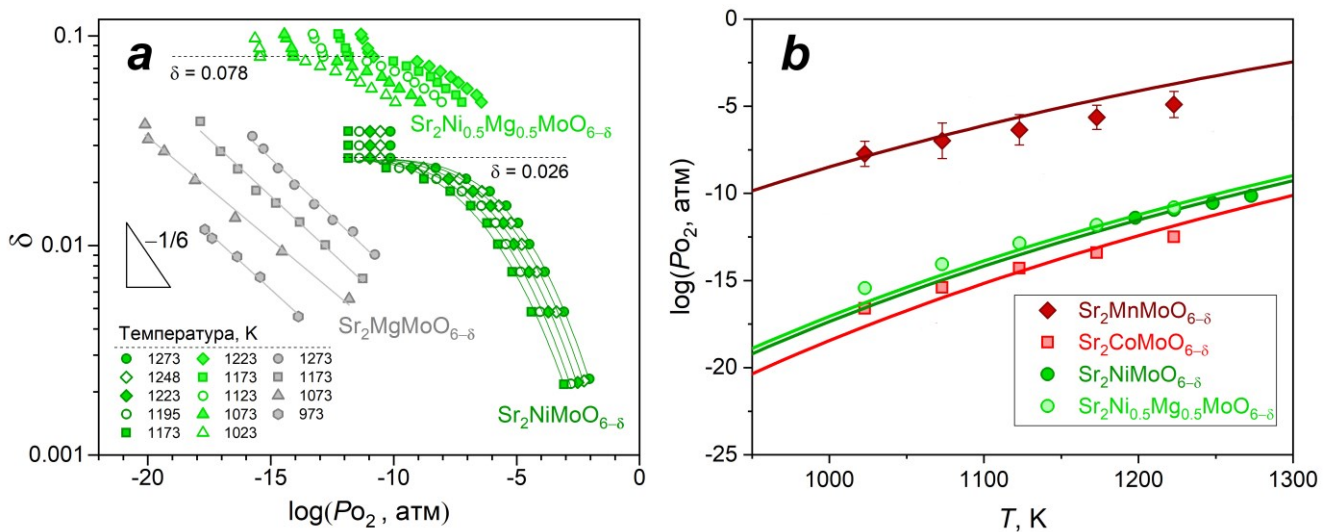
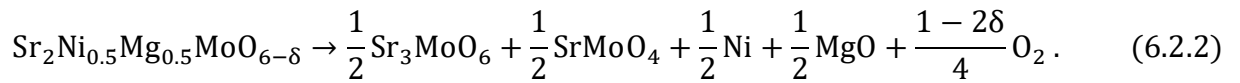


Рисунок 6.2.3 – Зависимости кислородной нестехиометрии  $\delta$  от внешних условий для оксидов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ , где  $x = 0$  (данные взяты из работы [44]), 0.5 и 1.0 (a) и термодинамика разложения молибдата  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  в сопоставлении с аналогичными данными для  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) при повышенных температурах (b). Точки соответствуют экспериментальным данным, линии – теоретическому расчету. На панели (a) линии приведены для удобства восприятия

Как можно видеть, рассматриваемый двойной перовскит  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  также обладает небольшой областью гомогенности по кислороду. Следует отметить, что  $P_{O_2} - T - \delta$  диаграммы всех исследуемых твердых растворов удовлетворительно следуют зависимости  $\delta \sim P_{O_2}^{-1/6}$  в области своей фазовой стабильности, рисунок 6.2.3(a). Наблюдаемые небольшие отклонения

показателя степени можно связать с погрешностями измерений, а также (в случае никель-содержащих образцов) с наличием структурных ограничений по возможности размещения вакансий в решетке (см. формулу (5.4.20) и её обсуждение). Таким образом, полученные результаты находятся в разумном согласии с предложенной моделью дефектной структуры.

При понижении парциального давления кислорода в газовой фазе у никель-содержащих составов наблюдается выраженный излом зависимостей  $\delta = f(P_{O_2})$ , рисунок 6.2.3(a). Как было показано ранее, данная особенность свидетельствует о протекании процессов фазового распада. Учитывая большие значения энергии связи “металл-кислород” для ионов магния, термодинамическое разложение фазы  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  следует аппроксимировать химической реакцией:



Соответствующие зависимости  $P_{O_2} = f(T)$  в точке распада фазы  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  практически точно совпадают с таковыми для исходного  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ , рисунок 6.2.3(b). Более того, сделанные с помощью уравнения (5.3.4) и вычисленных методом ТФП полных энергий компонентов реакции (6.2.2) оценки термодинамической стабильности твердого раствора  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  прекрасно воспроизводят экспериментальные точки. Поэтому можно заключить, что термодинамическое разложение магний/никель-содержащего молибдата удовлетворяет предложенной схеме (6.2.2). Важно отметить, что в реальных устройствах СТ ТОТЭ рассматриваемые соединения могут оказаться вполне устойчивыми к восстановительным газовым средам ввиду, прежде всего, кинетических факторов, что неоднократно отмечалось в ранее опубликованных экспериментальных работах [30].

Определенный интерес представляет сопоставление общей нестехиометричности твердых растворов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ . На рисунке 6.2.3(a) приведены соответствующие данные для составов с  $x = 1.0$  и  $0.0$ . Можно видеть, что предсказанная в рамках первопринципных расчетов интенсификация процессов деинтеркаляции кислорода из кристаллической решетки  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  при допировании магнием действительно имеет место. Так, в точке распада фазы двойного перовскита  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  величина  $\delta$  составляет около 0.078, что приблизительно втрое больше, чем у исходного соединения при аналогичных внешних условиях. Предложенная ранее модель дефектной структуры (модель II) была использована для оценки наблюдаемых различий. В частности, пренебрегая влиянием антисайт дефектов, а также коэффициентом  $\zeta$  в уравнении (5.4.20) можно показать, что отношение индексов кислородной нестехиометрии для  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  и  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$  при идентичных  $T$  и  $P_{O_2}$  пропорционально величине  $\exp \left[ \left( \Delta H_{f(V_{O(Mo-Ni)}}^0 \right)_{(в Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta})} - \Delta H_{f(V_{O(Mo-Ni)}}^0 \right)_{(в Sr_2NiMoO_{6-\delta})} \right] / 3k_B T$ . Тогда,

соответствующие численные оценки при 1073 К дают величину  $\sim 4.2$ , которая хорошо согласуется с экспериментальным результатом. Также подтверждаются повышенные значения энтальпии  $\Delta H_f^0(V_{O(Mg-Mo)})$ . Именно, оксид  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  обладает наименьшей кислородной нестехиометрией среди исследуемой серии твердых растворов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  (см. рисунок 6.2.3(a) и таблицу 6.2.2) в области фазового распада никель-содержащих образцов. Тем не менее, при понижении  $P_{O_2}$  величина  $\delta$  в молибдате  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  оказывается больше в сравнении с аналогичным параметром в  $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ , рисунок 6.2.3(a). По-видимому, этот факт обусловлен термодинамической стабильностью двухвалентного магния, и как следствие, отсутствием реакций фазового разложения для  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  по типу (6.2.2).

Рассмотрим более детально изменения зонной структуры при восстановлении никель-содержащих молибдатов. Ранее в разделе 5.2 было показано, что образование вакансий в полупроводниковых оксидах  $Sr_2MMoO_{6-\delta}$  не приводит к существенной перестройке энергетических зон, кроме случая, когда  $M = Ni$ . В свою очередь, наполовину замещенный состав  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$  обладает кислородными позициями в координациях  $Mg-O-Mo$  и  $Ni-O-Mo$ , что делает его удобным объектом для изучения локального перераспределения электронной плотности, индуцированного присутствием дефектов кислородной подрешетки с различным катионным окружением. Поэтому в рамках настоящей работы были рассчитаны спектры ПЭС и ППЭС отдельных атомов для ячейки  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{5.75}$  с одной вакансией в координациях  $Mg-V-O-Mo$  и  $Ni-V-O-Mo$ ; соответствующие данные представлены на рисунке 6.2.4.

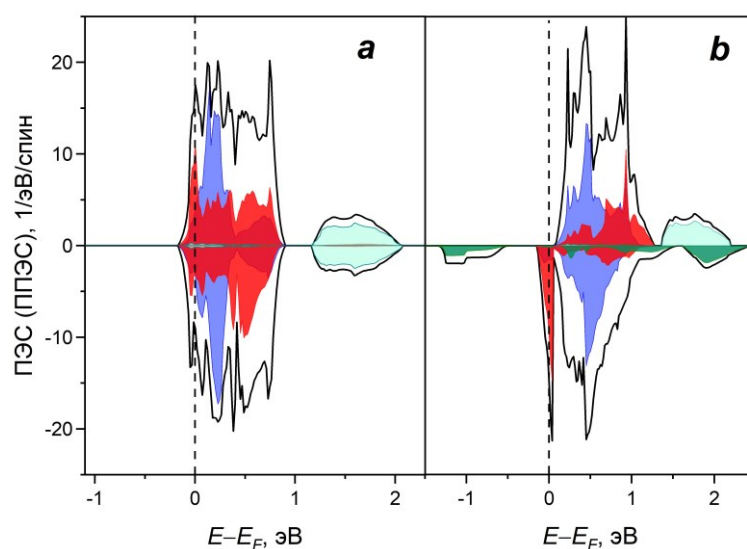


Рисунок 6.2.4 – Полные (линии) и парциальные (закрашенные области) плотности состояний для молибдата  $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{5.75}$  с дефектами  $Mg-V-O-Mo$  (a) и  $Ni-V-O-Mo$  (b). Красным показаны  $t_{2g}$  состояния молибдена вблизи вакансии, синим –  $t_{2g}$  состояния молибдена вдали от вакансии, темно-зеленым –  $e_g$  состояния никеля вблизи вакансии, светло-зеленым –  $e_g$  состояния никеля вдали от вакансии. Вертикальные пунктирные линии обозначают положение уровня Ферми

Видно, что образование вакансий Mg–V<sub>O</sub>–Mo приводит к смещению уровня Ферми ко дну зоны проводимости, как и в случае других полупроводниковых молибдатов Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6-δ</sub>, рисунок 6.2.4(a). При этом t<sub>2g</sub> состояния атомов молибдена вблизи от дефекта образуют размытый пик, что можно интерпретировать как появление вакансионных состояний. Одновременно с этим кривизна склона зоны проводимости вблизи её дна фактически не зависит от присутствия дефектов Mg–V<sub>O</sub>–Mo. Тогда, учитывая малую нестехиометрию Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> в области рабочих условий СТ ТОТЭ (см. рисунок 6.2.3), магний-содержащие молибдаты с дефицитом кислорода должны проявлять металлоподобные свойства при восстановлении. Действительно, близкие к нулю значения термо-ЭДС рассматриваемого оксида при повышенных температурах и в водородной атмосфере подтверждают этот вывод [36].

Несколько иная картина наблюдается при появлении вакансий Ni–V<sub>O</sub>–Mo, благодаря которым уровень Ферми попадает в узкий пик t<sub>2g</sub> состояний координирующего вакансию иона молибдена сразу под дном зоны проводимости, рисунок 6.2.4(b). При этом на соответствующем катионе появляется магнитный момент ~0.35 мВ. Наличие данной особенности свидетельствует о том, что восстановление приводит к переходу собственного полупроводника Sr<sub>2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>MoO<sub>6</sub> с широкой запрещенной зоной в сильно легированный вырожденный полупроводник Sr<sub>2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>MoO<sub>6-δ</sub>. Кроме того, малая ширина (~0,1 эВ) вакансионного пика свидетельствует о сильном влиянии случайных АС-дефектов на локализацию состояний в примесной зоне [155]. Поэтому следует предполагать, что проводимость никель-содержащих молибдатов в восстановительной среде будет иметь поляронный характер с активационной зависимостью от температуры, что подтверждается экспериментом [87]. Вероятно, наблюдаемые большие (по модулю) значения коэффициентов Зеебека у Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> в атмосфере водорода являются следствием описанной выше локализации электронов на ионах молибдена. Интересно, что вакансии Ni–V<sub>O</sub>–Mo вызывают расщепление электронных e<sub>g</sub> состояний катионов никеля, как уже отмечалось ранее в разделе 5.2 (см. рисунок 5.2.3). Тем не менее, возникающие таким образом электронные уровни в запрещенной щели также носят локальный характер. В частности, из приведенных на рисунке 5.2.4(b) данных видно, что энергетическая зона удаленных от дефекта атомов никеля полностью совпадает с соответствующим спектром ППЭС для бездефектной решетки. Следовательно, в условиях когда 0 < δ << 1 влияние возбужденных состояний никеля на проводимость оксидов серии Sr<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub> можно не учитывать. Важно отметить, что в общем случае индуцируемый вакансиями поляронный характер электронного транспорта в Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6-δ</sub> нельзя описывать в рамках кинетического уравнения Больцмана. Однако в работе [156] было показано, что в области высоких температур конкретный механизм переноса не так существенно влияет на величину проводимости полупроводниковых материалов. Гораздо более значимый вклад даёт концентрация носителей, что разумно согласуется с полученными в рамках

настоящего исследования результатами. Таким образом, особенностями зонной структуры кислород-дефицитных молибдатов никеля при вычислении их транспортных свойств в первом приближении можно пренебречь. Соответственно, следует ожидать, что в ряду твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  наибольшими значениями проводимости будет обладать состав с наименьшей величиной энтальпии образования вакансий, т.е.  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Непосредственное сопоставление с экспериментальными данными приведено далее.

Как было показано ранее на примере металлоподобного кубического перовскита  $\text{SrMoO}_3$ , вариации геометрических параметров кристаллической решетки могут существенно влиять на транспортные характеристики сложнооксидных материалов. Поэтому представляет определенный интерес оценка соответствующих изменений при допировании А-подрешетки исследуемых молибдатов уже с полупроводниковыми свойствами. Учитывая известные экспериментальные результаты (см. рисунок 1.6.3), в качестве примера целесообразно рассмотреть твердые растворы  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$ , где  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$ , а  $y = 0.5$ . Предполагается, что введение ионов с меньшим или большим радиусом и стабильной валентностью может изменить параметры как кристаллической, так и электронной структуры оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Моделирование материалов указанного состава было осуществлено с помощью замещения в ячейке двойного перовскита двух атомов стронция, расположенных максимально далеко друг от друга, на соответствующий щелочноземельный элемент. Полученные ячейки были релаксированы в рамках метода общего градиентного спуска. Показано, что замещение кальцием приводит к  $\sim 1.1\%$  уменьшению, а допирование барием – к  $\sim 1.6\%$  увеличению объема решетки, что находится в разумном согласии с экспериментом [43, 157]. Вычисленные спектры ПЭС для молибдатов  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_6$  представлены на рисунке 6.2.5.

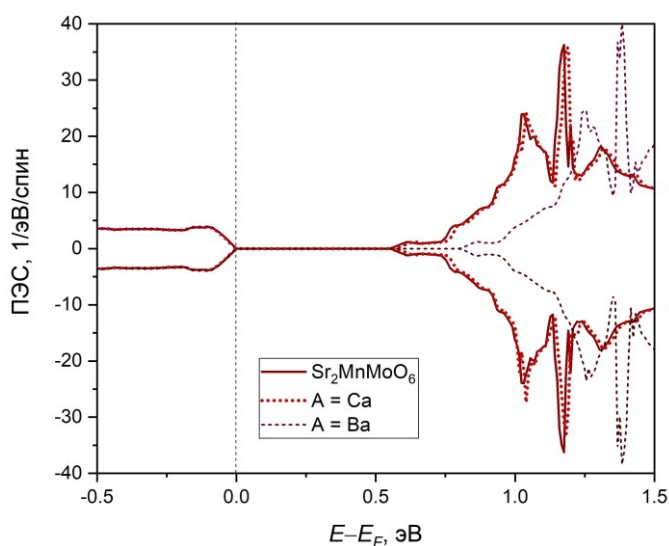


Рисунок 6.2.5 – Плотности электронных состояний твердых растворов  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Отрицательные значения ПЭС соответствуют электронам с проекцией спина “вниз”. Вертикальная пунктирная линия обозначает положение уровня Ферми



Как можно видеть, введение ионов щелочноземельных элементов в А-подрешетку  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  приводит к различным результатам. Так, зонная структура состава  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnMoO}_6$  оказалась фактически идентичной таковой для исходного марганец-содержащего молибдата. Напротив, для Ва-замещенного оксида  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnMoO}_6$  наблюдается увеличение ширины запрещенной щели на  $\sim 0.2$  эВ при сохранении общего профиля спектра ПЭС. Таким образом, вариации межатомных длин связей асимметрично влияют на распределение электронных состояний по энергии в рассматриваемых соединениях.

В свою очередь, сделанные методом ТФП расчеты энтальпий образования вакансий в твердых растворах  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$  показали, что в ряду допантов  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  происходит линейное возрастание величины  $\Delta H_f^0(V_{\text{O}(\text{Mn})})$ . Так, для  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnMoO}_{6-\delta}$  соответствующий параметр составил всего 2.11 эВ, тогда как для Ва-замещенного молибдата аналогичная величина уже равна 3.41 эВ. Легко заметить, что размерный фактор играет существенную роль в процессах деинтеркаляции кислорода. В целом, обнаруженная тенденция подтверждается ранее опубликованными результатами для других перовскитоподобных оксидных систем [147]. Полученные значения энтальпий дефектообразования были использованы для вычисления концентрации донорных электронов  $N_e$  с помощью предложенных моделей дефектной структуры; результаты соответствующих расчетов для молибдатов  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$  сопоставлены с аналогичными данными для системы  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  на рисунке 6.2.6(a).

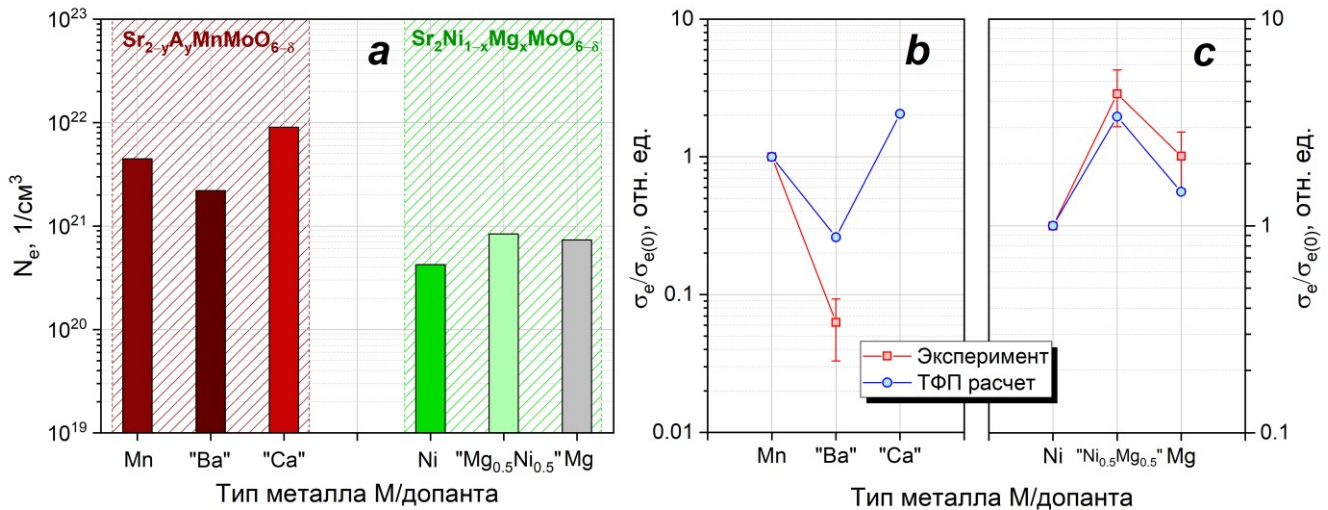


Рисунок 6.2.6 – Объемные концентрации донорных электронов в твердых растворах  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$  ( $y = 0, 0.5$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.5$ ) (a). Вариации относительной электропроводности  $\sigma_e/\sigma_{e(0)}$  оксидов  $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$  (b) и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  (c) при допировании; за точку отсчета  $\sigma_{e(0)}$  принимали значение проводимости незамещенных марганец- и никель-содержащих молибдатов, соответственно. Все расчеты были выполнены при температуре  $T = 1073$  К и парциальном давлении кислорода в газовой фазе  $P_{\text{O}_2} = 10^{-25}$  атм. Экспериментальные данные взяты из работ [43] и [87]

Видно, что для двух рассматриваемых систем наблюдаются закономерные изменения параметра  $N_e$  при допировании. В случае марганец-содержащих молибдатов количество вносимых вакансиями электронов напрямую коррелирует с размерным фактором, тогда как для оксидов  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  наибольшего значения  $N_e$  удастся добиться для наполовину замещенного состава. Полученные данные разумно согласуются с описанными выше вариациями энтальпий дефектообразования, которые, в свою очередь, обусловлены сжатием/расширением регулярной решетки двойного перовскита при введении в неё ионов щелочноземельных металлов. Поэтому следует ожидать, что электронная проводимость  $\sigma_e$  для  $Sr_{1.5}Ca_{0.5}MnMoO_{6-\delta}$  увеличится, а для  $Sr_{1.5}Ba_{0.5}MnMoO_{6-\delta}$  уменьшится относительно исходного  $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ . Аналогично, в твердых растворах серии  $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$  наибольшими значениями электропроводности должен обладать состав с  $x = 0.5$ . Действительно, сделанные расчеты при температуре 1073 К и парциальном давлении кислорода  $10^{-25}$  атм подтверждают выдвинутые предположения, см. рисунки 6.2.6(b) и (c). Кроме того, известные из литературы результаты электротранспортных измерений оксидов указанного состава в условиях, близких к рабочим для СТ ТОТЭ, в удовлетворительной степени согласуются с вычисленными значениями  $\sigma_e$ , рисунок 6.2.6(b) и 6.2.6(c). Вероятно, отмеченная ранее металлизация оксида  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  при его допировании кальцием (см. рисунок 1.6.2 и его обсуждение) также может быть объяснена описанными в этом разделе механизмами, а именно, уменьшением энергозатратности образования вакансий кислорода при эффективном сжатии кристаллической решетки. Подытоживая, следует заключить, что совокупность теоретических методов, в том числе, метод ТФП, а также элементы статистической термодинамики и кинетическое уравнение Больцмана в приближении постоянного времени релаксации, является адекватным инструментом для моделирования высокотемпературных электротранспортных свойств перовскитоподобных молибден-содержащих оксидов различного химического состава.



### 6.3 Формулировка принципов создания молибдатов с улучшенными свойствами

Обобщение полученных в рамках настоящей работы экспериментальных и теоретических результатов позволяет сформулировать ряд положений, которые следует учитывать при планировании целенаправленной модификации химического состава молибдатов переходных металлов:

- Явления электронного переноса в  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  обусловлены исключительно  $t_{2g}$  орбиталями молибдена, непосредственно формирующими зону проводимости этих оксидов. Энергетические уровни 3d-электронов атомов переходных элементов М могут способствовать существенному сдвигу уровня Ферми вглубь валентной зоны, тем самым открывая запрещенную щель в спектрах ПЭС рассматриваемых молибдатов. Кроме того, для некоторых соединений образование вакансий может приводить к выраженной локализации носителей заряда;
- Кислород-ионная проводимость в двойных перовскитах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  возникает благодаря относительно низкому барьеру миграции и высокой концентрации кислородных дефектов. Оптимальное соотношение этих параметров в конкретном материале достигается для случая, когда  $\text{M} = \text{Mn}$ ;
- Катионный беспорядок в кристаллической решетке исследуемых соединений приводит к значительному снижению электронной проводимости, но при этом улучшает параметры кислород-ионного переноса;
- Вариации размеров элементарной ячейки как полупроводниковых, так и металлоподобных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  одинаково влияют на их высокотемпературные электрофизические характеристики. Именно, сжатие решетки способствует интенсификации явлений электропереноса. При этом в случае металлической природы проводимости работает механизм увеличения эффективной концентрации носителей, тогда как для полупроводниковых материалов происходит снижение энthalпий образования дефектов кислородной подрешетки;
- Термодинамическая стабильность оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  сильно зависит от природы элемента М. При создании анодов СТ ТОТЭ необходимо в первую очередь учитывать этот фактор;
- Допирование кристаллов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  является целесообразным только по А- и В-подрешетке (в позиции металла М). Изменение концентрации молибдена приводит к существенным структурным искажениям и ухудшению электронной проводимости.

Учитывая эти особенности, а также наличие количественных результатов для широкого спектра объектов и их свойств, в рамках данного исследования был проведен анализ наиболее перспективных методов модификации катионного состава молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Показано, что одним из направлений развития анодных материалов может являться допирование оксида  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  ионами железа и кальция. Действительно, ранее было установлено, что  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  обладают относительно высокими значениями электронной проводимости, существенно превосходя по этому показателю широко исследованные аноды  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ , а также наибольшими среди всех остальных молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  параметрами ионного транспорта. При этом марганец-содержащий оксид является полупроводником, в то время как  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  – металлом. Принимая во внимание высокую стабильность обоих соединений в условиях работы анодов СТ ТОТЭ, логично попытаться совместить их свойства в рамках одного материала. Поэтому в качестве иллюстративного примера были проведены расчеты зонной, кристаллической и дефектной структуры твердого раствора  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ , а также его кальций-замещенной модификации  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ .

Рассмотрим влияние допирования на характерные межатомные расстояния и параметры элементарной ячейки в полученных твердых растворах; соответствующие данные для комплектов по кислороду оксидов представлены в таблице 6.3.1.

Таблица 6.3.1 – Расчётные значения структурных параметров молибдатов  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_6$ , полученные методом ТФП. В скобках представлены известные из литературы экспериментальные результаты.

Параметр	$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	$\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$	$\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$	$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$
$a, \text{Å}$	8.129 (7.994 [36])	8.062 (7.95 [78])	8.059	7.98 (7.888 [36])
$V, \text{Å}^3$	537.27 (510.84 [36])	524 (502.4 [78])	523.74	508.23 (490.88 [36])
$d(\text{Mn-O}), \text{Å}$	2.13 (2.144 [36])	2.106	2.103	–
$d(\text{Fe-O}), \text{Å}$	–	2.051	2.074	2.027 (2.024 [36])
$d(\text{Mo-O}), \text{Å}$	1.934 (1.872 [36])	1.952	1.937	1.963 (1.983 [36])

Как можно видеть, с ростом концентрации железа в В-подрешетке марганец-содержащего молибдата результирующий объем ячейки и межатомные длины связей закономерно уменьшаются, что согласуется с известными структурными данными для крайних составов

$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [36]. Следует отметить, что магнитные и оптические свойства твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  при низких температурах ранее уже были изучены в работах [78, 157]. Полученные в рамках настоящего исследования значения параметров решетки удовлетворительно соответствуют обнаруженным в эксперименте тенденциям. При этом дополнительное замещение кальцием оксида  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$  также приводит к небольшому уменьшению длин связей и размеров элементарной ячейки, аналогично ранее рассмотренному случаю  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Следует также отметить, что в ходе структурной релаксации исходно кубическая симметрия рассматриваемых расчетных ячеек теряется – происходит трансформация в более низкосимметричные структуры в полном согласии с литературными данными [34]. Тем не менее, соответствующие расхождения параметров элементарной ячейки достаточно малы по абсолютной величине. Поэтому представляется вполне целесообразным использование эффективного параметра кубической решетки.

Рассчитанные методом ТФП спектр ПЭС и соответствующие парциальные вклады для двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$  представлены на рисунке 6.3.1.

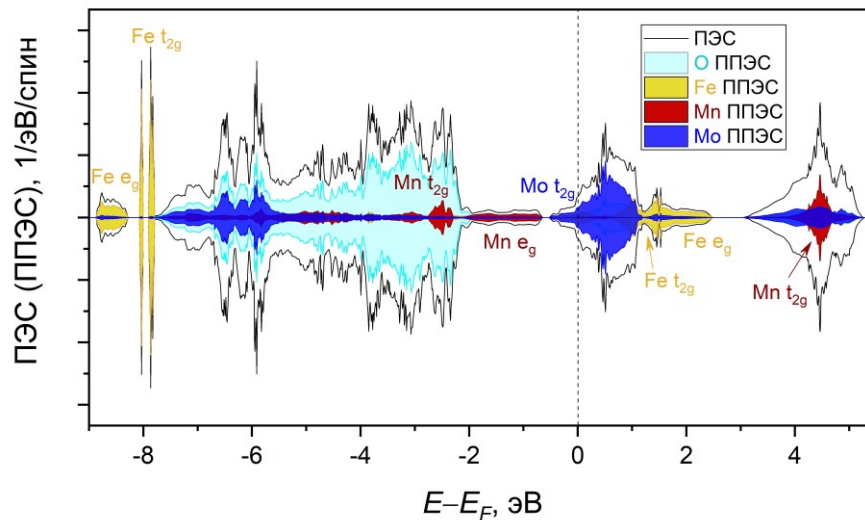


Рисунок 6.3.1 – Спектры полной и парциальных плотностей электронных состояний для железо-замещенного молибдата  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$ . Отрицательным значениям соответствуют электронные состояния с проекцией спина “вниз”. Вертикальный пунктир отмечает положение уровня Ферми

Видно, что полученный материал в основном состоянии является антиферромагнитным металлом в полном согласии с известными экспериментальными данными [158]. Интересно, что сделанные ранее предположения о роли локализованных состояний 3d-электронов в глубине валентной зоны на проводящие свойства молибдатов находят свое подтверждение в случае  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$ . Действительно, два узких пика  $t_{2g}$  состояний железа, лежащие на  $\sim 8$  эВ ниже уровня Ферми, не дают последнему попасть в запрещенную щель, тем самым формируя

металлические свойства рассматриваемого твердого раствора. В целом, проведенные расчеты показали, что замещение железом марганец-содержащего молибдата должно оказывать благоприятное влияние на его транспортные характеристики.

Поскольку образование твердых растворов  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  приводит к появлению в решетке неэквивалентных кислородных узлов с координациями Fe–O–Mo и Mn–O–Mo в рамках настоящей работы были рассчитаны энтальпии образования соответствующих вакансий. Было показано, что итоговые значения параметров  $\Delta H_{f(i)}^0$  составили  $\Delta H_{f(\text{Mo}-\text{Fe})}^0 = 3.14$  эВ и  $\Delta H_{f(\text{Mo}-\text{Mn})}^0 = 3.4$  эВ. На первый взгляд полученный результат некоторым образом противоречит ранее представленным данным (см. рисунок 5.1.1). Однако необходимо заметить, что обнаруженные несогласованности могут быть объяснены, если учесть, что в результате частичного замещения марганца на ионы железа происходит существенное перераспределение межатомных расстояний, см. таблицу 6.3.1. Так, при образовании оксида  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_6$  заметно сжимается связь Mn–O, тогда как результирующая длина связи Fe–O возрастает относительно своего значения в незамещенном  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . Тем не менее, для расчета кислородной нестехиометрии в рамках предложенной модели дефектной структуры I нужно использовать обе величины, что фактически подразумевает необходимость определенной модификации уравнения (5.4.19). Предварительные выкладки показали, что итоговый результат практически не отличается от упрощенных вычислений с помощью выражения (5.4.19) с усредненным значением энтальпии дефектообразования. Соответственно, полученные концентрации донорных электронов  $N_e$  представлены на рисунке 6.3.2.

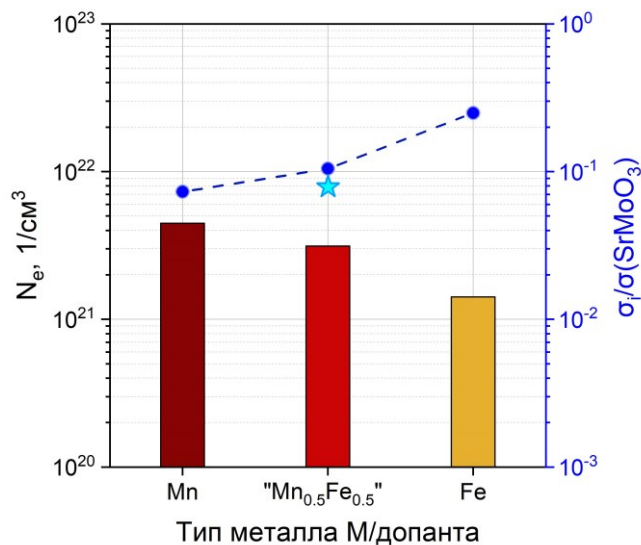


Рисунок 6.3.2 – Концентрации донорных электронов и относительная электропроводность молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ , где M = Mn, Fe или  $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ . Звездчатым символом показано значение проводимости оксида  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ ; все вычисления сделаны для условий  $T = 1073$  К и  $P_{\text{O}_2} = 10^{-25}$  атм

Из приведенных данных видно, что для промежуточного состава  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  наблюдается снижение концентрации донорных электронов относительно исходного  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Тем не менее, расчеты электротранспортных свойств допированного оксида с использованием уравнения (5.5.1) показывают, что его электропроводность возрастает, см. рисунок 6.3.2. В полном согласии с ранее приведенными данными подобный результат является следствием металлического характера проводимости  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Необходимо отметить, что дополнительное введение кальция в А-подрешетку несколько ухудшает итоговые характеристики электропереноса твердого раствора  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Вероятно, одной из причин обнаруженной особенности можно считать увеличение длины связи Fe–O, индуцированное замещением стронция на кальций, см. таблицу 6.3.1. С другой стороны, данная стратегия допирования может помочь снизить высоту барьеров анионной миграции, что следует из меньшего эффективного размера ионов кальция в 12-кратном окружении [15]. Действительно, пробный расчет методом NEB показал, что величина  $\Delta E_{max}$  для маршрута перескока вблизи ионов кальция и марганца составляет  $\sim 0.5$  эВ, что почти в два раза меньше аналогичного параметра для незамещенного по А-подрешетке  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . В любом случае, оценка вариаций транспортных свойств при допировании кальцием подразумевает использование перколяционных моделей [159], что не входит в задачу настоящей работы и потому при расчетах ионной проводимости кальций-содержащий состав не рассматривался.

Полученные профили миграции анионов кислорода в кристаллической решетке  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  вблизи катионов железа и марганца представлены на рисунке 6.3.3(a).

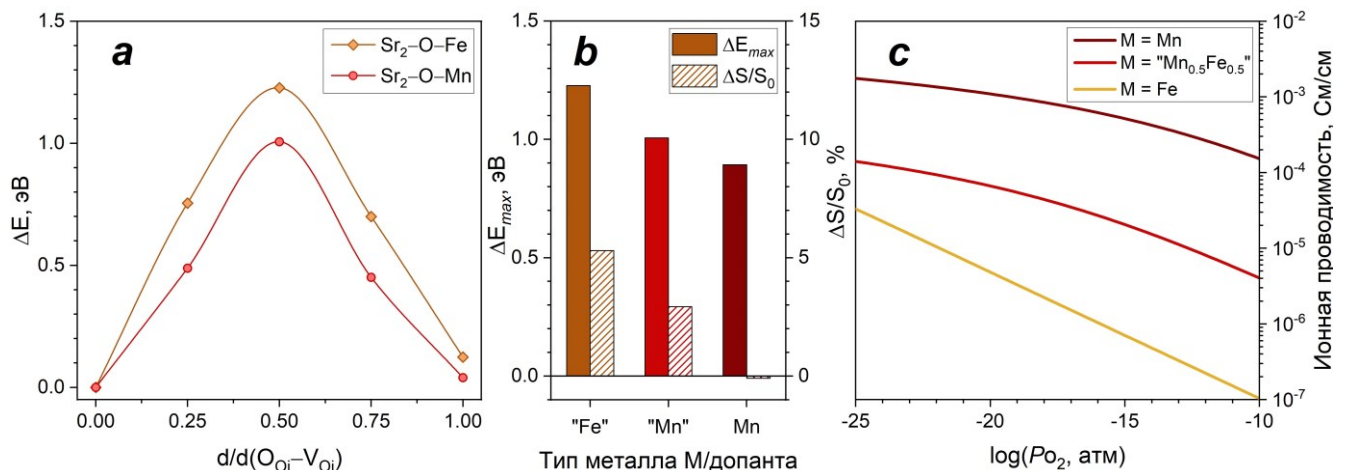


Рисунок 6.3.3 – Энергетические профили барьеров анионной миграции в оксиде  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  для случаев перескока с образованием переходных комплексов  $\text{Sr}_2\text{-O-Mn}$  и  $\text{Sr}_2\text{-O-Fe}$  (a). Линии приведены для удобства восприятия. Численные значения параметров  $\Delta E_{max}$  и  $\Delta S/S_0$  для соответствующих переходных комплексов в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  (b). Рассчитанные при  $T = 1073$  К зависимости ионной проводимости оксидов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ , где  $M = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  или  $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ , от парциального давления кислорода (c)

Видно, что полученные барьеры миграции различаются на  $\sim 0.2$  эВ, что в целом удовлетворительно согласуется с ранее рассчитанными данными для незамещенных  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  (см. рисунок 5.5.3). Более того, как показано на рисунке 6.3.3(b), вычисленные значения  $\Delta E_{max}$  также коррелируют с относительным изменением площади при образовании переходного комплекса  $\text{Sr}_2\text{-O-M}$ . Так, в случае, когда барьер меньше, т.е. для  $M = \text{Mn}$ , соответствующие вариации площади ниже. Чтобы корректно учесть влияние присутствия энергетических барьеров различной высоты в кристаллической решетке  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  при расчете ионной проводимости было сделано предположение, что атомы марганца и железа в реальном кристалле размещаются по своим позициям статистически равномерно. Тогда, ранее предложенная модель для ионного переноса с учетом АС дефектов может быть переформулирована на случай присутствия двух разных ионов переходных элементов. Соответствующие результаты расчетов ионной проводимости оксида  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$  как функции парциального давления кислорода представлены на рисунке 6.3.3(c) в сопоставлении с аналогичными зависимостями для молибдатов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ . Как и следовало ожидать, рассматриваемый твердый раствор занимает промежуточное положение между двумя крайними составами. Вероятно, замещение кальцием также поможет улучшить параметры ионного транспорта, что, тем не менее, требует дополнительных исследований.

Таким образом, на примере марганец-содержащих составов показана перспективность предложенной методологии модификации свойств сложнооксидных молибдатов со структурой двойного перовскита. Проведенные расчеты показали, что частичное замещение марганца на железо позволяет интенсифицировать электронный транспорт, а также не сильно ухудшить ионный. Совокупность обозначенных выше факторов вместе с возможностью реального получения данных соединений позволяет рассматривать твердые растворы состава  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  в качестве перспективных материалов топливных электродов высокотемпературных электрохимических устройств. Дальнейшие исследования должны быть направлены в сторону детализации энергетических характеристик поверхностных состояний и подробного изучения каталитической активности указанных соединений.

## Заключение

Основным результатом настоящей работы является развитие систематического подхода для оценки транспортных свойств нестехиометрических оксидных соединений с использованием первопринципных расчетов электронной зонной структуры. Используемая методология предполагает ряд последовательных этапов теоретических расчетов и экспериментальной верификации, включая оптимизацию структуры и расчет плотности электронных состояний методом ТФП для идеального кристалла в GGA + U приближении, учет атомарных дефектов и оценку энергий их образования, определение влияния структурных искажений на положение электронных зон и формулировка на этой основе моделей дефектообразования, расчет с их помощью концентраций донорных/акцепторных примесей в высоко-восстановительных условиях, нахождение оптимальных путей анионной миграции и вычисление транспортных коэффициентов. На примере систематического приложения к сложнооксидным молибдатам  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  показано, что предлагаемый подход позволяет достаточно точно и согласованно воспроизводить основные характеристики (длины химических связей, устойчивость кристаллических модификаций, электронную и магнитную структуру, оптические свойства, термодинамическую стабильность, параметры дефектообразования, электронную и кислород-ионную проводимость) нестехиометрических сложнооксидных соединений в широком диапазоне внешних условий. В целом необходимо отметить, что развитый в рамках настоящей работы подход к изучению и интерпретации свойств сложных оксидов может быть рекомендован исследователям в области физической химии и химии твердого тела как один из алгоритмов для поиска новых функциональных материалов для высокотемпературных приложений.

Дальнейшее развитие начатых в данной работе исследований будет направлено на более детальный учет особенностей электронной структуры оксидных материалов при расчете их транспортных свойств. В частности, значительный интерес представляет отход от приближения “жестких зон” и учет изменений зонной структуры вблизи уровня Ферми при вариациях концентрации различных дефектов, что позволит расширить возможности предсказания свойств сложнооксидных материалов.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие конкретные выводы:

1. Рассчитаны наиболее стабильные кристаллические, магнитные и электронные структуры бездефектных оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  первопринципными методами ТФП. Показано, что ранние элементы 3d-ряда тяготеют к немагнитному или ферромагнитному упорядочению, тогда как поздние 3d-металлы формируют антиферромагнитную структуру;
2. Вычислены энергетические характеристики процессов образования дефектов в кристаллической решетке оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  в зависимости от их катионного состава. Установлено, что природа 3d-металла М существенно влияет на энергетику дефектов как в катионной, так и в анионной подрешетке;
3. Показано, что антисайт дефекты в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  могут значительно изменять форму электронных зон, в то время как кислородные вакансии чаще всего следует рассматривать в качестве электронных доноров в приближении “жесткой зоны”. Установлено, что формировании дефектов кислородной подрешетки в  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  сопровождается усилением эффектов локализации носителей заряда;
4. Экспериментально определены  $P_{\text{O}_2} - T - \delta$  диаграммы и границы термодинамической стабильности молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ . Особенности строения диаграмм интерпретированы методами теории функционала плотности;
5. Предложена модель дефектной структуры оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Установлено, что рассчитанные с её помощью значения кислородной нестехиометрии  $\delta$  в пределе низкой активности кислорода находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Показано, что корректная интерпретация равновесий дефектов в  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  может быть достигнута при учете их взаимодействия;
6. Выполнен анализ данных по дефектной структуре и электронной проводимости молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Показано, что основной причиной наблюдаемых вариаций высокотемпературных электротранспортных свойств в ряду  $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$  является изменение степени локализации состояний 3d-электронов металла М в глубине валентной зоны. Если данные состояния располагаются вдали от уровня Ферми, то материал является металлом. В противном случае в энергетическом спектре возникает запрещенная щель. Установлено, что возникновение катионного беспорядка может существенно изменять характер электропереноса вследствие смещения  $t_{2g}$  состояний молибдена из зоны проводимости в области более низких энергий;



7. По результатам расчетов методом NEB установлено, что основной вклад в ионный перенос в молибдатах  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  вносит локальное увеличение размеров переходного комплекса. Показано, что среди незамещенных составов наиболее благоприятное сочетание условий для ионного транспорта возникает в оксиде  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ;
8. Продемонстрировано влияние изменений кристаллической структуры и химического состава оксидов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  на их функциональные свойства. Установлено, что вариация размеров элементарной ячейки приблизительно одинаково влияет на проводимость молибдатов. Как для металлических, так и для полупроводниковых материалов сжатие решетки способствует интенсификации электронного транспорта. Также показано, что модификация химического состава по подрешетке металла М позволяет целенаправленно улучшать транспортные характеристики исследуемых материалов;
9. Сформулирована методология целенаправленной модификации химического состава молибдатов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ . Показано, что частичное замещение марганца на железо в оксиде  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  можно рассматривать как перспективный подход для разработки анодного материала с улучшенными функциональными характеристиками.

## Список обозначений и сокращений

СТ ТОТЭ – среднетемпературный твердооксидный топливный элемент;

СТ ТОЭ – среднетемпературный твердооксидный электролизер;

$\delta$  – индекс кислородной нестехиометрии;

ГЦК – гранецентрированная кубическая (упаковка);

$t_{\Gamma}$  – фактор толерантности;

$r_A, r_B, r_X$  – радиусы иона в А-, В-, Х-подрешетке перовскитной структуры, соответственно;

ЩЗМ – щелочноземельный металл;

с.о. – степень окисления;

$a, b, c, V$  – параметры и объем элементарной ячейки;

$d(M-O), d(Mo-O), d(Sr-O)$  – длины связей между различными металлами и кислородом;

CALPHAD – термодинамический метод расчета фазовых диаграмм;

$P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода в газовой фазе;

$Sr_{Sr}^{\times}$  – ион стронция в позиции стронция с эффективным зарядом 0;

$M_M^{\times}, M_M^{\bullet}$  – ион металла в позиции металла с эффективным зарядом 0 и +1, соответственно;

$Mo_{Mo}^{\times}, Mo'_{Mo}$  – ион молибдена в узле молибдена с эффективным зарядом 0 и –1, соответственно;

$O_O^{\times}$  – ион кислорода в позиции кислорода с эффективным зарядом 0;

АС – антисайт дефект;

$Mo_M^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$  – ион молибдена в позиции металла с эффективным зарядом +4;

$M'_{Mo}$  – ион металла в позиции молибдена с эффективным зарядом –4;

$V_O^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода с эффективным зарядом +2;

$V_{Sr}''$  – вакансия стронция с эффективным зарядом –2;

$V_{Mo}''''''$  – вакансия молибдена с эффективным зарядом –6;

$K_i$  – термодинамическая константа равновесия  $i$ -й реакции дефектообразования;

$R^2$  – фактор сходимости математической модели;

$W$  – массовая доля примесной фазы в поликристаллическом образце;

ТФП – теория функционала плотности;

ПЭС, ППЭС – полная и парциальная плотность электронных состояний, соответственно;

ПМ, ДМ, ФМ, АФМ – парамагнитный, диамагнитный, ферромагнитный, антиферромагнитный, соответственно;

$E_g$  – ширина запрещенной щели;

$\sigma$  – общая электропроводность;

$\sigma_e, \sigma_{ion}$  – электронная и кислород-ионная компоненты общей проводимости, соответственно;

$\Delta E$  – энергетический барьер кислород-ионной миграции;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракционный рентгеновский рефлекс;

$d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние в кристалле;

$g$  – порядок дифракционного максимума;

$\lambda$  – длина волны электромагнитного излучения;

ЭДС,  $\varepsilon_{CT}$  – электродвижущая сила;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – число Фарадея;

$\varepsilon_{CT(m)}$ ,  $\varepsilon_{CT(l)}$  – напряжение на датчиках измерительной и изолирующей ячеек, соответственно;

$M_s$  – молярная масса образца для кулонометрических измерений;

$m_s^0$  – масса исходной навески для кулонометрических измерений;

$V_{cell}$  – объем свободного газового пространства в ячейке для кулонометрических измерений;

$I$  – сила пропускаемого тока через кулонометрическую ячейку;

$t$  – время;

YSZ – стабилизированный иттрием диоксид циркония;

$\hat{H}$  – оператор Гамильтона квантовомеханической системы;

$\Psi$  – волновая функция квантовомеханической системы;

$E$  – полная энергия квантовомеханической системы;

$\hbar$  – постоянная Планка;

$\nabla^2$  – оператор Лапласа;

$m_j$  – масса  $j$ -го атомного ядра;

$Z_j$  – электрический заряд  $j$ -го атомного ядра;

$m_e^0$  – масса электрона;

$\bar{e}$  – элементарный электрический заряд;

$r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -ой и  $j$ -ой частицей;

$\rho$ ,  $\Delta\rho$  – абсолютное значение и соответствующее изменение электронной плотности;

$V_{xc}$  – обменно-корреляционный функционал;

$V_{ext}$  – внешний потенциал;

$V_{Ht}$  – кулоновское межэлектронное взаимодействие;

$\psi_i$  – одноэлектронная орбиталь в методе Кона-Шэма;

GGA – General Gradient Approximation, обобщенное градиентное приближение обменно-корреляционного функционала;

PBE – Perdew-Burke-Erzenhof (имена авторов, предложивших функционал PBE);

$U, J$  – поправка к энергии кулоновского и обменного взаимодействия, соответственно;

$U_{\text{eff}}$  – эффективная  $U$ -поправка по Дудареву;

$N$  – число  $3d$ -электронов у атома переходного металла  $M$ ;

$\Delta H_{f(i)}^0$  – энтальпия образования  $i$ -го дефекта;

$E_{\text{tot}}, \Delta E_{\text{tot}}$  – полная электронная энергия и соответствующее изменение этой величины;

$P$  – давление;

$n_O$  – количество атомов кислорода, удаленных из решетки при введении дефекта;

$h_O^\circ$  – энтальпийная часть химического потенциала атомарного кислорода;

$\Delta V$  – изменение объема расчетной ячейки при введении дефекта;

$\epsilon_{\text{tot}}$  – полная диэлектрическая функция;

$\omega$  – частота электромагнитного излучения;

$\epsilon_{\text{Re}}(\omega), \epsilon_{\text{Im}}(\omega)$  – действительная и мнимая части диэлектрической функции, соответственно;

$\alpha$  – коэффициент оптического поглощения;

$G^*$  – свободная энергия Гиббса кристаллического вещества;

$n$  – число формульных единиц в кристалле;

$k_B$  – постоянная Больцмана;

$\Theta_D$  – температура Дебая;

$\gamma$  – соотношение Пуассона;

NEB – Nudged Elastic Band, метод расчета энергии активации;

$\langle a \rangle$  – усредненный по двум осям параметр элементарной ячейки двойного перовскита;

$B_0, B'_0$  – объемный модуль упругости и его производная по давлению, соответственно;

$C_p$  – изобарная теплоемкость;

$E_F$  – уровень Ферми;

ФИМ, НМ – ферромагнитный, немагнитный, соответственно;

$\mu(M), \mu(\text{Mo})$  – магнитные моменты атомов переходного металла  $M$  и молибдена, соответственно;

УФ, ИК – ультрафиолетовый, инфракрасный, соответственно;

$\langle R_{\text{min}} \rangle$  – среднее эффективное расстояние между двумя ближайшими точечными дефектами;

КС – координационная сфера;

$e'$  – делокализованный электрон с эффективным зарядом  $-1$ ;

$n_e$  – равновесная концентрация электронов;

$\Delta S_{f(V_{O(i)})}^0$  – стандартное изменение энтропии в  $i$ -й реакции выхода кислорода из решетки;

$V_{\text{uc}}$  – объем элементарной ячейки молибдатов;

$z_i$  – зарядовое число;

$\beta_i$  – стехиометрический коэффициент молекулярного кислорода в  $i$ -й реакции фазового распада;

- $\mu_{O_2}^0$  – стандартный химический потенциал молекул кислорода в газовой фазе;  
 $\Delta\delta_{\max}^{ps}$  – максимальное значение вариаций кислородной нестехиометрии в однофазной области;  
 $Z$  – статистическая сумма;  
 $q_i$  – сумма по состояниям для  $i$ -го атома;  
 $N_i$  – общее число узлов в  $i$ -ой подрешетке;  
 $\langle\omega_i\rangle$  – усредненная частота колебаний  $i$ -ых узлов кристаллической решетки;  
 $\varphi$  – эффективное число атомов в первой координационной сфере дефекта;  
 $\varepsilon_{V_{O(k)}}$  – усредненная энергия образования кислородных вакансий в  $k$ -ой подрешетке;  
 $\Delta S_{vib}$  – изменение колебательной энтропии кристалла при образовании вакансий;  
 $S_{O_2}^0$  – стандартная энтропия газообразного кислорода;  
 $\alpha_k$  – безразмерный коэффициент, характеризующий степень взаимодействия между дефектами;  
 $\mu_e, \mu_e^0$  – химический и стандартный химический потенциал электронов, соответственно;  
 $N_e$  – число вносимых электронов при допировании кислородными вакансиями;  
 $N_C$  – эффективная плотность электронных состояний в зоне проводимости;  
 $\Theta_E$  – температура Эйнштейна кислородной подрешетки;  
 $O_{O(k)}^{2-}$  – заполненный кислородный узел в  $k$ -ой подрешетке;  
 $w_k, w$  – количество кислородных позиций  $k$ -го сорта и общее количество кислородных позиций, доступных для образования вакансий в кристалле;  
 $\zeta$  – структурно-ограничивающий фактор в модели дефектообразования;  
 $\langle V_O - V_O \rangle$  – вакансионный кластер;  
 $\tau$  – время релаксации;  
 $\Delta S/S_0$  – относительное изменение площади при образовании переходного комплекса;  
 $\Delta q/q_0$  – относительное изменение величины заряда атома;  
 $\Delta r$  – характерная дистанция прыжка мигрирующей частицы;  
 $J_1, J_2$  – плотность потока мигрирующих частиц вдоль позиций Мо и металла М, соответственно;  
 $\nu_1^\#, \nu_2^\#$  – частота попыток перескока вблизи позиций Мо и металла М, соответственно;  
 $\Delta u$  – изменение энергии профиля миграции, вызванное приложением внешнего поля;  
 $d\varphi/dr$  – градиент электрического потенциала;  
 $C_{V_O}$  – объемная концентрация кислородных вакансий в кристаллической решетке;  
 $\Delta \varepsilon$  – разность между энергетическими барьерами перескока вблизи узлов Мо и металла М;  
 $\sigma_{ion}^R, \sigma_{ion}^{AC}$  – ионная проводимость в регулярной и разупорядоченной решетках, соответственно;  
 $x_{Mo}$  – концентрация молибдена в твердых растворах  $SrTi_xMo_{1-x}O_3$ ;

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Bradford, T. Solar revolution: the economic transformation of the global energy industry / T. Bradford. – MIT Press, 2008. – 238 p.
2. Armaroli, N. The future of energy supply: challenges and opportunities / V. Balzani, N. Armaroli // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46, № 1–2. – P. 52–66.
3. Lund, H. Renewable energy strategies for sustainable development / H. Lund // *Energy*. – 2007. – Vol. 32, № 6. – P. 912–919.
4. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation / J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, O. M. Popoola // *International journal of hydrogen energy*. – 2019. – V. 44, № 29. – P. 15072–15086.
5. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review / A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy [et al.] // *Energy conversion and management*. – 2018. – Vol. 165. – P. 602–627.
6. Worldwide SOFC technology overview and benchmark / L. Blum, W. A. Meulenbergh, H. Nabelek, R. Steinberger-Wilckens // *International journal of applied ceramic technology*. – 2005. – Vol. 2, № 6. – P. 482–492.
7. Huijsmans, J. P. P. Intermediate temperature SOFC—a promise for the 21st century / J. P. P. Huijsmans, F. P. F. Van Berkel, G. M. Christie // *Journal of Power Sources*. – 1998. – Vol. 71, № 1–2. – P. 107–110.
8. Ni, M. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC) / M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung // *International journal of hydrogen energy*. – 2008. – Vol. 33, № 9. – P. 2337–2354.
9. Enhancement of energy generation efficiency in industrial facilities by SOFC–SOEC systems with additional hydrogen production / G. Vialetto, M. Noro, P. Colbertaldo, M. Rokni // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 19. – P. 9608–9620.
10. Niemczyk, A. Development of novel air electrode materials for the SOFC and SOEC technologies / A. Niemczyk, K. Świerczek // *E3S Web of Conferences*. – EDP Sciences, 2019. – Vol. 108. – P. 01019.
11. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review / S. Afroze, A. Karim, Q. Cheek [et al.] // *Frontiers in Energy*. – 2019. – Vol. 13, № 4. – P. 770–797.
12. Undoped Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> Double Perovskite Molybdates (M= Ni, Mg, Fe) as Promising Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / L. Skutina, E. Filonova, D. Medvedev, A. Maignan // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, № 7. – P. 1715.

13. Megaw, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type / H. D. Megaw // *Proceedings of the Physical Society*. – 1946. – Vol. 58, № 2. – P. 133.
14. Goldschmidt, V. M. Geochemische verteilungsgesetze der elemente / V. M. Goldschmidt, D. Holmsen – In Kommission bei J. Dybwad, 1927. – №. 1.
15. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – Vol. 32, № 5. – P. 751–767.
16. Formability of  $ABX_3$  (X= F, Cl, Br, I) halide perovskites / C. Li, X. Lu, W. Ding [et al.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – 2008. – Vol. 64, № 6. – P. 702–707.
17. A high-entropy perovskite cathode for solid oxide fuel cells / Q. Yang, G. Wang, H. Wu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 872. – P. 159633.
18. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites / A. M. Glazer // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1972. – Vol. 28, № 11. – P. 3384–3392.
19. Nagai, T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in  $SrCoO_{3-\delta}$ -based mixed conductors / T. Nagai, W. Ito, T. Sakon // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 177, № 39-40. – P. 3433–3444.
20. Structural phase transitions of  $LaScO_3$  from first principles / C. A. Fisher, A. Taguchi, T. Ogawa, A. Kuwabara // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 26. – P. 102048.
21. Yamada, I. Novel catalytic properties of quadruple perovskites / I. Yamada // *Science and Technology of advanced MaTerialS*. – 2017. – Vol. 18, № 1. – P. 541–548.
22. Coherent intergrowth of simple cubic and quintuple tetragonal perovskites in the system  $Nd_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}(Fe, Co)_5O_{15-\delta}$  / A. K. Kundu, M. Y. Mychinko, V. Caignaert [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – Vol. 231. – P. 36–41.
23. Vasala, S.  $A_2B'B''O_6$  perovskites: a review / S. Vasala, M. Karppinen // *Progress in solid state chemistry*. – 2015. – Vol. 43, № 1-2. – P. 1–36.
24. Lead-free halide double perovskites: A review of the structural, optical, and stability properties as well as their viability to replace lead halide perovskites / E. Meyer, D. Mutukwa, N. Zingwe, R. Taziwa // *Metals*. – 2018. – Vol. 8, № 9. – P. 667.
25. De Hair, J. T. W. Vibrational spectra and force constants of periodates with ordered perovskite structure / J. T. W. De Hair, A. F. Corsmit, G. Blasse // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1974. – Vol. 36, № 2. – P. 313–315.
26. Phosphine impurity tolerance of  $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$  composite SOFC anodes / P. Gansor, C. Xu, K. Sabolsky [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 198. – P. 7–13.

27. Highly carbon- and sulfur-tolerant  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$  double perovskite anode for solid oxide fuel cells / B. Niu, F. Jin, J. Liu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 36. – P. 20404–20415.
28. Hayashi, S. Metallic conductivity in perovskite-type compounds  $\text{AMoO}_3$  (A = Ba, Sr, Ca) down to 2.5 K / S. Hayashi, R. Aoki, T. Nakamura // *Material Research Bulletin*. – 1979. – Vol. 14, № 3. – P. 409–413.
29. Chemical stability and electrochemical properties of  $\text{CaMoO}_{3-\delta}$  for SOFC anode / H. N. Im, S. Y. Jeon, M. B. Choi [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38 – P. 153–158.
30. Graves, C. Molybdate based ceramic negative-electrode materials for solid oxide cells / C. Graves, B. R. Sudireddy, M. Mogensen // *ECS Transactions*. – 2010. – Vol. 28, № 11. – P. 173.
31. Synthesis and Characterization of  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_6$ : A Quasi-Two-Dimensional Magnetic System / S. Vasala, J. G. Cheng, H. Yamauchi [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24, № 14. – P. 2764–2774.
32. Magnetoresistance in the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  / A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – Vol. 155, № 1. – P. 233–237.
33. Klarbring, J. Nature of the octahedral tilting phase transitions in perovskites: A case study of  $\text{CaMnO}_3$  / J. Klarbring, S. I. Simak // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 2. – P. 024108.
34. High temperature phase transition in SOFC anodes based on  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  / D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182, № 5. – P. 1027–1034.
35. Crystal structure and phase transitions of  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{MoO}_6$  solid solutions / L. S. Skutina, A. I. Vylkov, K. V. Grzhegorzhevskii [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2017. – Vol. 53, № 12. – P. 1293–1299.
36. Zheng, K. Physicochemical properties of rock salt-type ordered  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  (M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites / K. Zheng, K. Świerczek // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 34, № 16. – P. 4273–4284.
37. Statistical analysis of coordination environments in oxides / D. Waroquiers, X. Gonze, G. M. Rignanese [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 19. – P. 8346–8360.
38. Alarcón, C. E. Structural and Magnetoelectric studies on new  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  material / C. E. Alarcón, D. A. L. Téllez, J. Roa-Rojas // *Revista Mexicana de Física*. – 2012. – Vol. 58, № 2. – P. 85–87.
39. Electronic, magnetic and structural properties of  $\text{A}_2\text{VMoO}_6$  perovskites (A= Ca, Sr) / P. Karen, A. R. Moodenbaugh, J. Goldberger // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179, № 7. – P. 2120–2125.



40. Kinetics and thermodynamics of the degree of order of the B cations in double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  / T. Shimada, J. Nakamura, T. Motohashi [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2003. – Vol. 15, № 23. – P. 4494–4497.
41. Lessing, P. A. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells / P. A. Lessing // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42, № 10. – P. 3465–3476.
42. Grimes, R. W. Solution of MgO, CaO, and  $\text{TiO}_2$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / R. W. Grimes // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – Vol. 77, № 2. – P. 378–384.
43. Zheng, K. A- and B-site doping effect on physicochemical properties of  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{MMoO}_6$  (M= Mg, Mn, Fe) double perovskites—candidate anode materials for SOFCs / K. Zheng, K. Świerczek // *Functional Materials Letters*. – 2016. – Vol. 9, № 04. – P. 1641002.
44. Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as SOFC anode / D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2010. – Vol. 180, № 40. – P. 1672–1682.
45. Thermodynamics of  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  and their stability under reducing conditions / V. V. Sereda, D. S. Tsvetkov, A. L. Sednev [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – P. 20108-20116.
46. Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs / L. dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J. M. Porrás-Vázquez [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 239. – P. 1–7.
47. Jansen, M. Syntheses and some physical properties of solid solutions  $\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{MO}_6$  with perovskite type of structure / M. Jansen, S. Kucheiko // *Journal of materials research*. – 1993. – Vol. 8, № 2. – P. 324–326.
48. Kircheisen, R. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskites / R. Kircheisen, J. Topfer // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 185, – P. 76–81.
49. Oxygen nonstoichiometry and defect chemistry of perovskite-structured  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  solid solutions / O. V. Merkulov, E. N. Naumovich, M. V. Patrakeev [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2016. – Vol. 292. – P. 116–121.
50. Muñoz-García, A. B. Effect of antisite defects on the formation of oxygen vacancies in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : implications for ion and electron transport / A. B. Muñoz-García, M. Pavone, E. A. Carter // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, № 20. – P. 4525–4536.
51. Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides,  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) / S. Vasala, M. Lehtimäki, Y. H. Huang [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol. 183. – P. 1007–1012.

52. Structural, magnetic and transport properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{6-y}$  / J. Blasco, C. Ritter, L. Morellon [et al.] // *Solid state sciences*. – 2002. – Vol. 4, № 5. – P. 651–660.
53. Yaremchenko, A. A. Uncertainty of oxygen content in highly nonstoichiometric oxides from neutron diffraction data: example of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / A. A. Yaremchenko, D. D. Khalyavin, M. V. Patrakeev // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5, № 7. – P. 3456–3463.
54. The defect structure and chemical lattice strain of the double perovskites  $\text{Sr}_2\text{BMoO}_{6-\delta}$  (B = Mg, Fe) / D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 46. – P. 12906.
55. Kröger, F. A. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids / F. A. Kröger, H. J. Vink // *Solid state physics*. – 1956. – Vol. 3. – P. 307–435.
56. Lee, D. K. Oxygen nonstoichiometry of undoped  $\text{BaTiO}_{3-\delta}$  / D. K. Lee, H. I. Yoo // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 144, №. 1-2. – P. 87–97.
57. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada [et al.] // *Nature*. – 1998. – Vol. 395, № 6703. – P. 677–680.
58. First-principles study of defective and nonstoichiometric  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  / R. Mishra, O. D. Restrepo, P. M. Woodward, W. Windl // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22, № 22. – P. 6092–6102.
59. Kalanda, N. A. Thermally stimulated oxygen desorption in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  / N. A. Kalanda // *Materials of Electronics Engineering*. – 2018. – Vol. 21, №. 1. – P. 48–53.
60. Brixner, L. H. X-ray study and electrical properties of system  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MoO}_3$  / L. H. Brixner // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1960. – Vol. 14, № 3–4. – P. 225–230.
61. First-Principles Study of Perovskite Molybdates  $\text{AMoO}_3$  (A= Ca, Sr, Ba) / S. Mehmood, Z. Ali, I. Khan [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 48, № 3. – P. 1730–1739.
62. Half-metallic behavior and electronic structure of  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  magnetic system / C. M. Bonilla, D. L. Téllez, J. A. Rodríguez [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 398, № 2. – P. 208–211.
63. Electronic Structure of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  / D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta [et al.] // *Physical review letters*. – 2000. – Vol. 85, № 12. – P. 2549.
64. Half-metallic electronic feature and thermophysical properties of the  $\text{Ba}_2\text{CoMoO}_6$  perovskite-like cobalt molybdate / C. Deluque-Toro, A. Gil-Rebaza, J. Villa-Hernández [et al.] // *Revista UIS Ingenierías*. – 2020. – Vol. 19, № 1. – P. 213–224.
65. First-principles calculation of the effective on-site Coulomb interaction parameters for  $\text{Sr}_2\text{ABO}_6$  (A= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and B= Mo, W) double perovskites / A. Neroni, E. Şaşıoğlu, H. Hadipour [et al.] // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100, № 11. – P. 115113.

66. Oxygen vacancy formation and migration in double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ : a first-principles study / S. Zhao, L. Gao, C. Lan [et al.] // RSC advances. – 2016. – Vol. 6, № 49. – P. 43034–43040.
67. Hui, Y. J. Promising electronic structure of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ : Spin-polarized DFT + U approach / Y. J. Hui, F. Qiang // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – Vol. 382, № 2. – P. 022025.
68. Electrical conductivity of  $\text{Sr}_{2-x}\text{VMoO}_{6-y}$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2$ ) double perovskites / N. B. Childs, A. Weisenstein, R. Smith [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113, № 24. – P. 243506.
69. Фотиев, В. А. Синтез и электрические свойства твердых растворов  $\text{SrV}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$  со структурой перовскита / В. А. Фотиев, Г. В. Базаев, В. Г. Зубков // Известия Академии наук СССР, Сер. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 1005–1008.
70. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides / Y. Moritomo, S. Xu, A. Machida [et al.] // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61, № 12. – P. R7827.
71. Martínez-Lope, M. J. Synthesis, crystal and magnetic structure of the double perovskites  $\text{A}_2\text{NiMoO}_6$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$ ): A neutron diffraction study / M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, M. T. Casais // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 2003, № 15. – P. 2839–2844.
72. Structural and magnetic study of magnetoelectric perovskite  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  / S. A. Ivanov, S. G. Eriksson, R. Tellgren [et al.] // Ninth European Powder Diffraction Conference. – Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2015. – P. 537–542.
73. Effect of samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ) doping on structure and electrical conductivity of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  as anode material for SOFC / P. Kumar, S. Presto, A. S. K. Sinha [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 725. – P. 1123–1129.
74. Synthesis, phase stability and electrical conductivity of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  anode / D. Marrero-López, J. Pena-Martinez, J. C. Ruiz-Morales [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2008. – Vol. 43, № 8-9. – P. 2441–2450.
75. Investigations of the electronic structure of  $d^0$  transition metal oxides belonging to the perovskite family / H. W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, P. M. Woodward // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – Vol. 175, № 1. – P. 94–109.
76. Crystal and magnetic structure of the complex oxides  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  and  $\text{Ca}_2\text{MnWO}_6$ : a neutron diffraction study / A. Munoz, J. A. Alonso, M. T. Casais [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14, № 38. – P. 8817.
77. Synthesis, surface structure and optical properties of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  nanoparticles / L. Xu, Y. Wan, H. Xie [et al.] // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 389. – P. 849–857.
78. Electronic structures of double perovskites  $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{1-z}\text{Mn}_z)\text{MoO}_6$ : Doping-dependent optical studies / J. H. Jung, S. J. Oh, M. W. Kim [et al.] // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66, № 10. – P. 104415.

79. Shuai Z. First-principles study of inorganic double perovskites for the application of solar cells and fuel cells: дис. – Master's Thesis, Kyushu Institute of Technology, 2016. – 85 p.
80. Li, Q. F. First-principles investigations of disorder effects on electronic structure and magnetic properties in  $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$  / Q. F. Li, X. F. Zhu, L. F. Chen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20, № 25. – P. 255230.
81. Electronic structure of highly ordered  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : XPS and XES studies / K. Kuepper, M. Kadiroglu, A. V. Postnikov [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17, № 27. – P. 4309.
82. B-Site Stoichiometry Control of the Magnetotransport Properties of Epitaxial  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  Thin Film / N. Kumar, R. Gupta, R. Kaur [et al.] // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2021. – Vol. 3, № 2. – P. 597–604.
83. Solovyev, I. V. Optimized effective potential model for the double perovskites  $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{VMoO}_6$  and  $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{VTcO}_6$  / I. V. Solovyev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23, № 32. – P. 326002.
84. J. Yin et al. // 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Proceedings. – Niigata, Japan. – 2011. – Vol. 14. – P. 812.
85. Sasaki, K. Electrical conductivity of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  for solid oxide fuel cell anodes / K. Sasaki, K. Shin-Mura // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2017. – Vol. 125, № 6. – P. 487–493.
86. Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  / A. Egger, E. Bucher, M. Yang, W. Sitte // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 225. – P. 55–60.
87. Electrical, Chemical, and Electrochemical Properties of Double Perovskite Oxides  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / Z. Xie, H. Zhao, Z. Du [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118, № 33. – P. 18853–18860.
88.  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_{6-\delta}$ : Correlation between synthesis conditions and functional properties as anode material for intermediate-temperature SOFCs / E. A. Filonova, O. V. Russkikh, L. S. Skutina [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, № 72. – P. 35910–35922.
89. Filonova, E. A. Phase transitions and thermal expansion of  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$  solid solutions / E. A. Filonova, L. S. Skutina, D. A. Medvedev // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 57–62.
90. High temperature properties of  $\text{Sr}_2\text{MgMo}_{0.9}\text{TM}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$  (TM = Mn, Co and Ni) / P. K. Dager, L. V. Moggi, S. Soria, A. Caneiro // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, № 2. – P. 2539–2546.
91. Thermoelectric property of Nb-doped  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskite oxide / H. Hishinuma, K. Kamishima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2008. – Vol. 55, № 12. – P. 827.

92. Non-uniform electron conduction in weakly ordered  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  / O. V. Merkulov, A. A. Markov, E. N. Naumovich [et al.] // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48, № 14. – P. 4530–4537.
93. Sugahara, T. Thermoelectric properties of double-perovskite oxide  $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{FeMoO}_6$  (M= Ba, La) / T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2008. – Vol. 116, № 1360. – P. 1278–1282.
94. The physical properties and electrochemical performance of Ca-doped  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as perspective anode for solid oxide fuel cells / D. A. Osinkin, E. V. Zabolotskaya, D. G. Kellerman, A. Y. Suntsov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22, № 4. – P. 1209–1215.
95. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods / D. D. Athayde, D. F. Souza, A. M. Silva [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42, № 6. – P. 6555–6571.
96. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodríguez-Carvajal // Physica B: Condensed Matter. – 1993. – Vol. 192, № 1-2. – P. 55–69.
97. Patrakeev, M. V. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides / M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol. 15, № 5. – P. 931–954.
98. Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package / Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – Vol. 8, № 27. – P. 3172–3191.
99. Tuckerman, M. E. Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications / M. E. Tuckerman, G. J. Martyna // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104, № 2. – P. 159-178.
100. Levine, I. N. Quantum chemistry / I. N. Levine, D. H. Busch, H. Shull – Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009. – 721 p.
101. Hohenberg, P. Density functional theory (DFT) / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – Vol. 136. – P. B864.
102. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical review B. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169.
103. Density functional theory in transition-metal chemistry: A self-consistent Hubbard U approach / H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, N. Marzari // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97, № 10. – P. 103001.
104. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study / S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov [et al.] // Physical Review B. – 1998. – V. 57. – №. 3. – P. 1505-1509.

105. Structural stability of Lanthanum-based oxygen-deficient perovskites in redox catalysis: A density functional theory study / Q. Li, Y. X. Deng, Y. A. Zhu [et al.] // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 347. – P. 142–149.
106. Li, L. Antiferromagnetic structures and electronic energy levels at reconstructed NiO (111) surfaces: A DFT+ U study / L. Li, Y. Kanai // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91, № 23. – P. 235304.
107. Kresse, G. Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP), version 5.3.5 / G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner. – 2014.
108. VASPKIT: a user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code / V. Wang, N. Xu, J. C. Liu [et al.] // *Computer Physics Communications*. – 2021. – Vol. 267. – P. 108033.
109. Zhukov, V. P. Ab initio thermodynamic characteristics of the formation of oxygen vacancies, and boron, carbon, and nitrogen impurity centers in anatase / V. P. Zhukov, I. R. Shein // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60, № 1. – P. 39–49.
110. Blöchl P. E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations / P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 49, № 23. – P. 16223.
111. Gajdoš M. et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – №. 4. – P. 045112.
112. Otero-de-la-Roza, A. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation / A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña // *Computer Physics Communications*. – 2011. – Vol. 182, № 10. – P. 2232–2248.
113. Madsen, G. K. H. BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients / G. K. H. Madsen, J. Carrete, M. J. Verstraete // *Computer Physics Communications*. – 2018. – Vol. 231. – P. 140–145.
114. PBE+ U calculations of the Jahn-Teller effect in PrO<sub>2</sub> / F. Tran, J. Schweifer, P. Blaha [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77, № 8. – P. 085123.
115. Stull, D. R. JANAF Thermochemical Tables / D. R. Stull. – Clearinghouse, 1965. – 655 p.
116. An efficient ab-initio quasiharmonic approach for the thermodynamics of solids / L. F. Huang, X. Z. Lu, E. Tennesen, J. M. Rondinelli // *Computational Materials Science*. – 2016. – Vol. 120. – P. 84–93.
117. Gunjekar, V. G. Heat-capacity and thermodynamic properties of Sr<sub>2</sub>MoCoO<sub>6</sub> and Sr<sub>2</sub>MoNiO<sub>6</sub> / V. G. Gunjekar, N. Ramachandran, H. V. Keer // *Journal of Indian Chemical Society*. – 1982. – Vol. 59. – P. 743–744.
118. Behaviour of polyhedra in Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub> at high pressure and temperature / C. L. Bull, C. J. Ridley, N. P. Funnell, K. S. Knight // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2020. – Vol. 290. – P. 121474.

119. Structural studies of  $\text{Sr}_2\text{GaSbO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , and  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  using pressure and temperature / M. W. Lufaso, R. B. Macquart, Y. Lee [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18, № 39. – P. 8761.
120. Electronic structure, magnetic, mechanical and thermo-physical behavior of double perovskite  $\text{Ba}_2\text{MgOsO}_6$  / S. A. Dar, V. Srivastava, U. K. Sakalle, V. Parey // *The European Physical Journal Plus*. – 2018. – Vol. 133, № 2. – P. 1–12.
121. Non-collinear magnetic structure of the  $\text{Sr}_2\text{ErRuO}_6$  double perovskite / R. Sáez-Puche, E. Climent-Pascual, R. Ruiz-Bustos [et al.] // *Progress in solid state chemistry*. – 2007. – Vol. 35, № 2-4. – P. 211–219.
122. Magnetic state of the bulk, surface and nanoclusters of  $\text{CaMnO}_3$ : A DFT study / T. T. Nguyen, T. C. Bach, H. T. Pham [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 406, № 19. – P. 3613–3621.
123. Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  / B. Garcia-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra [et al.] // *Solid state communications*. – 1999. – Vol. 110, № 8. – P. 435–438.
124. Singh, J. (ed.). *Optical properties of condensed matter and applications* / J. (ed.) Singh. – John Wiley & Sons, 2006. – 417 p.
125. Meskine, H. Orbital ordering and exchange interaction in the manganites / H. Meskine, H. König, S. Satpathy // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64, № 9. – P. 094433.
126. Brik, M. G. Ab initio, crystal field and experimental spectroscopic studies of pure and  $\text{Ni}^{2+}$ -doped  $\text{KZnF}_3$  crystals / M. G. Brik, G. A. Kumar, D. K. Sardar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 136, № 1. – P. 90–102.
127. Oxygen-vacancy formation in  $\text{LaMO}_3$  (M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) calculated at both GGA and GGA+ U levels / W. L. Huang, Q. Zhu, W. Ge, H. Li // *Computational materials science*. – 2011. – Vol. 50, № 5. – P. 1800–1805.
128. Pishahang, M. Density functional study on redox energetics of  $\text{LaMO}_{3-\delta}$  (M= Sc–Cu) perovskite-type oxides / M. Pishahang, C. E. Mohn, S. Stølen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – Vol. 233. – P. 62–66.
129. The  $p(\text{O}_2)$ –T stability domain of cubic perovskite  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, D. D. Khalyavin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, № 6. – P. 4442–4454.
130. Naumovich, Y. Quantitative description of oxygen non-stoichiometry in mixed ionic and electronic conductors based on a non-ideal solution approach / Y. Naumovich. – Monographs of the Institute of Power Engineering, 2019. – 157 p.

131. Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts / M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak, J. Nowotny // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 14. – P. 5275–5300.
132. Möbius, H. H. Solid-State Electrochemical Potentiometric Sensors for Gas Analysis / H. H. Möbius // *Sensors Set: A Comprehensive Survey*. – 1995. – P. 1104–1154.
133. Liu, Z. K. Computational thermodynamics of materials / Z. K. Liu, Y. Wang. – Cambridge University Press, 2016. – 251 c.
134. Role of cation disorder in carrier localization and density of states in ZnGeN<sub>2</sub> / J. J. Cordell, G. J. Tucker, A. C. Tamboli, S. Lany // arXiv preprint arXiv:2109.05062. – 2021.
135. Atsumi, T. Decomposition oxygen partial pressures of Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln= La, Nd and Dy) / T. Atsumi, N. Kamegashira // *Journal of alloys and compounds*. – 1997. – Vol. 257, . 1-2. – P. 161–167.
136. Caignaert, V. Sr<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> magnetic structure / V. Caignaert // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1997. – Vol. 166, № 1-2. – P. 117–123.
137. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides / H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 122, № 1-4. – P. 1–15.
138. Rogers, D. Einstein's other theory: the Planck-Bose-Einstein theory of heat capacity / D. Rogers. – Princeton University Press, 2005. – 181 p.
139. Чеботин, В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. – Химия, 1982. – 320 с.
140. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> / T. Nakamura, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180, № 4-5. – P. 368–376.
141. Lee, Y. L. Ab initio and empirical defect modeling of LaMnO<sub>3±δ</sub> for solid oxide fuel cell cathodes / Y. L. Lee, D. Morgan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14, № 1. – P. 290–302.
142. Lemmon, E. W. NIST standard reference database 23 / E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden // *reference fluid thermodynamic and transport properties (REFPROP)*. – 2010. – Vol. 9.
143. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub> / M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee [et al.] // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, № 5. – P. 2872.
144. Lanthanum manganite perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site doping as effective oxygen exchange materials for solar thermochemical fuel production / T. Cooper, J. R. Scheffe, M. E. Galvez [et al.] // *Energy Technology*. – 2015. – Vol. 3, № 11. – P. 1130–1142.
145. Bjørheim, T. S. Hydration entropy of BaZrO<sub>3</sub> from first principles phonon calculations / T. S. Bjørheim, E. A. Kotomin, J. Maier // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 14. – P. 7639–7648.



146. Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation / E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman // *Journal of computational chemistry*. – 2007. – Vol. 28, № 5. – P. 899–908.
147. Formation and migration of oxygen vacancies in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskites: insight from ab initio calculations and comparison with  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  / Y. A. Mastrikov, R. Merkle, E. A. Kotomin [et al.] // *Physical chemistry chemical physics*. – 2013. – Vol. 15, № 3. – P. 911–918.
148. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 2 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб. : С. Петербургский университет, 2010. – 998 с.
149. Structural and functional properties of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) for the use as oxygen transport membrane / F. Schulze-Küppers, S. F. P. Ten Donkelaar, S. Baumann [et al.] // *Separation and purification technology*. – 2015. – Vol. 147. – P. 414–421.
150. Lee, H. S. Thermoelectrics: design and materials / H.S. Lee. – John Wiley & Sons, 2016. – 431 с.
151. Brixner, L. H. X-ray study and electrical properties of the systems  $\text{SrMo}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$  and  $\text{SrMo}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$  / L. H. Brixner // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1960. – Vol. 15, №. 3-4. – P. 356–358.
152. Pies, W. Journal: Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter References for III/7, p. 230-259 / W. Pies, A. Weiss // *Journal: Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter References for III*. – Vol. 7. – P. 230-259.
153. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$ ) polycrystals / N. Urusova, M. R. Kumar, M. Semkin [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2020. – Vol. 99. – P. 106008.
154. Influence of synthesis conditions on phase formation and functional properties of prospective anode material  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  / E. A. Filonova, O. V. Russkikh, L. S. Skutina [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 748. – P. 671–678.
155. Mott N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials / N. F. Mott, E. A. Davis. – Oxford university press, 2012. – 438 p.
156. Путилов Л. П. Дефектообразование и растворение водорода в акцепторно-допированных протонпроводящих оксидах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Путилов Лев Петрович. – М., 2014. – 140 с.
157. Poddar, A. Effect of alkaline-earth and transition metals on the electrical transport of double perovskites / A. Poddar, S. Das, B. Chattopadhyay // *Journal of applied physics*. – 2004. – Vol. 95, № 11. – P. 6261–6267.
158. Mazumdar, C. Complex Magnetic Phase Diagram in  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_6$  System / C. Mazumdar, A. Poddar // *AIP Conference Proceedings*. – American Institute of Physics, 2008. – Vol. 1003, № 1. – P. 287–291.
159. Stauffer, D. Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony – e-book, 2018. – 192 p.

## Приложение

Таблица П1 – Основные характеристики использованных в рамках расчетов методом ТФП псевдопотенциалов для описания внутренних электронов у рассматриваемых атомов

Химический элемент	Граница обрезки, эВ	Конфигурация валентных электронов
O	400	$2s^2 2p^4$
Sr	229.282	$4s^2 4p^6 5s^2$
Ca	119.554	$3p^6 4s^2$
Ba	187.210	$5s^2 5p^6 6s^2$
Mg	265.574	$2p^6 3s^2$
Mo	224.584	$4p^6 5s^2 4d^4$
Ti	274.574	$3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
V	263.675	$3s^2 3p^6 4s^1 3d^4$
Cr	265.683	$3p^6 4s^1 3d^5$
Mn	269.865	$3p^6 4s^2 3d^5$
Fe	293.238	$3p^6 4s^1 3d^7$
Co	267.969	$4s^1 3d^8$
Ni	269.533	$4s^1 3d^9$
Cu	368.605	$3p^6 4s^1 3d^{10}$

Таблица П2 – Основные сведения о составе, структуре и параметризации зоны Бриллюэна всех исследованных соединений в рамках проведенных расчетов методом ТФП

Соединение*	Симметрия структуры**	Формула расчетной ячейки	Магнитное упорядочение	Сетка k-векторов***	
Sr <sub>2</sub> MMoO <sub>6</sub> (+AC)	<i>F m-3m</i>	Sr <sub>8</sub> M <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>24</sub>	ФМ/АФМ/ФИМ	4×4×4 (8×8×8)	
Sr <sub>2</sub> MMoO <sub>6</sub>	<i>I 4/m</i>	Sr <sub>4</sub> M <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	ФМ/АФМ	6×6×4	
Sr <sub>2</sub> MMoO <sub>6</sub>	<i>P 2<sub>1</sub>/n</i>	Sr <sub>2</sub> MMoO <sub>6</sub>	ФМ	6×6×6	
Sr <sub>2</sub> MMoO <sub>5.75</sub>	<i>F m-3m</i>	Sr <sub>8</sub> M <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>23</sub>	ФМ/АФМ/ФИМ	4×4×4 (8×8×8)	
Sr <sub>2</sub> MnMoO <sub>5.5</sub>		Sr <sub>8</sub> Mn <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>22</sub>	АФМ	4×4×4	
Sr <sub>1.5</sub> A <sub>0.5</sub> MnMoO <sub>6</sub>		Sr <sub>6</sub> A <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>24</sub>	ФМ/АФМ/ФИМ	4×4×4 (8×8×8)	
Sr <sub>1.5</sub> A <sub>0.5</sub> MnMoO <sub>5.75</sub>		Sr <sub>6</sub> A <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>23</sub>			
Sr <sub>2</sub> M <sub>0.5</sub> M' <sub>0.5</sub> MoO <sub>6</sub>		Sr <sub>8</sub> M <sub>2</sub> M' <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>24</sub>	АФМ		
Sr <sub>2</sub> M <sub>0.5</sub> M' <sub>0.5</sub> MoO <sub>5.75</sub>		Sr <sub>8</sub> M <sub>2</sub> M' <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>23</sub>			
Sr <sub>2</sub> CrMoO <sub>6</sub> (AC)			Sr <sub>16</sub> Cr <sub>8</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>48</sub>	ФИМ	3×3×3 (6×6×6)
SrMoO <sub>3</sub>		<i>P m-3m</i>	SrMoO <sub>3</sub>	НМ	12×12×12
BaMoO <sub>3</sub>			BaMoO <sub>3</sub>		
CaMoO <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	Ca <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	6×4×6		
	<i>P m-3m</i>	CaMoO <sub>3</sub>	12×12×12		
SrTi <sub>0.125</sub> Mo <sub>0.875</sub> O <sub>3</sub>	<i>F m-3m</i>	Sr <sub>16</sub> Ti <sub>2</sub> Mo <sub>14</sub> O <sub>48</sub>	НМ	3×3×3 (6×6×6)	
SrTi <sub>0.25</sub> Mo <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>		Sr <sub>16</sub> Ti <sub>4</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>48</sub>			
SrTi <sub>0.375</sub> Mo <sub>0.625</sub> O <sub>3</sub>		Sr <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>48</sub>			
SrTi <sub>0.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>		Sr <sub>16</sub> Ti <sub>8</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>48</sub>			
SrTi <sub>0.625</sub> Mo <sub>0.375</sub> O <sub>3</sub>		Sr <sub>16</sub> Ti <sub>10</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>48</sub>			
SrTi <sub>0.75</sub> Mo <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>		Sr <sub>16</sub> Ti <sub>12</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>48</sub>			
SrTi <sub>0.875</sub> Mo <sub>0.125</sub> O <sub>3</sub>		Sr <sub>16</sub> Ti <sub>14</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>48</sub>			
SrMoO <sub>4</sub>	<i>I 41/a</i>	Sr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	НМ	8×8×4	
Sr <sub>3</sub> MoO <sub>6</sub>	<i>F m-3m</i>	Sr <sub>12</sub> Mo <sub>4</sub> O <sub>24</sub>		6×6×6	
Sr <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>Pbam</i>	Sr <sub>8</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	АФМ	8×4×6	
SrCuO <sub>2</sub>	<i>Cmcm</i>	Sr <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	НМ	9×2×8	
MoO <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	Mo <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	НМ	4×12×12	
SrO	<i>F m-3m</i>	Sr <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	НМ	10×10×10	
TiO		Ti <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
VO		V <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	АФМ		
CrO		Cr <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
MnO		Mn <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
FeO		Fe <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
CoO		Co <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	ФМ		
NiO		Ni <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	АФМ		
CuO		Cu <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
MgO		<i>C 2/c</i>	Mg <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		НМ
Co	<i>F m-3m</i>	Co <sub>4</sub>	ФМ	8×8×8	
Ni		Ni <sub>4</sub>			

\* – M = Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu; M' = Mg, Fe; A = Ca, Ba. AC-дефекты даны в скобках;

\*\* – приведена симметрия структуры до её релаксации;

\*\*\* – в скобках представлены значения для точных расчетов (спектров ПЭС, ППЭС и т.д.).