

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Химический факультет

Кафедра физической химии

**ДЕФЕКТЫ И СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Программа специальной дисциплины

(Стандарт ПД-СД)

Екатеринбург

2008

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета

_____ В.А. Черепанов

(подпись)

(дата)

Программа дисциплины «Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов» составлена в соответствии с требованиями федерального/национально-регионального (вузовского) компонента к обязательному минимуму содержания и уровню подготовки: дипломированного специалиста по специальности Химия 020101.65 по циклу «ПД-СД» государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования.

Семестр 9

Общая трудоемкость дисциплины 100

В том числе:

лекций 34

семинаров -10

Контрольные мероприятия:

коллоквиумы - 2

контрольные работы - 2

Составитель (разработчик)

Зуев Андрей Юрьевич, кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Уральский государственный университет.

Рекомендовано к печати протоколом заседания

Экспертно-конкурсной комиссии ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

от _____ № _____.

(дата)

Согласовано:

Зав. кафедрой _____ физической химии

(название кафедры, реализующей данную дисциплину)

_____/Черепанов В.А./

(подпись)

Ф.И.О.

« _____ » _____ 2008 г.

(дата)

(С) Уральский государственный университет

(С) Зуев А.Ю., составление, 2008

I. ВВЕДЕНИЕ.

Цель дисциплины. Кристаллические твердые простые и сложные оксиды являются незаменимыми материалами для современных систем преобразования энергии и получения высокочистых газов, катализаторов, датчиков и много другого. Высокая востребованность этих материалов объясняется уникальностью их свойств. Вообще свойства вещества определяются его составом и структурой. Твердое кристаллическое вещество всегда имеет реальную структуру, под которой понимают совокупность кристаллической и дефектной структуры. Поэтому свойства оксидных материалов напрямую определяются их дефектной структурой. Для описания дефектной структуры применяется комплексный подход, требующий знаний основ современной физики твердого тела, физической химии твердого тела, и компьютерного моделирования. Изложение основ такого подхода и является целью настоящей дисциплины.

Задача дисциплины – дать студентам глубокие знания в области физической химии дефектного состояния кристаллических оксидов с акцентом на термодинамическое описание процессов разупорядочения оксидных соединений, относящихся к структурному типу перовскита. научить студентов принципам математического моделирования и привить им навыки по обработке данных эксперимента как решения обратной задачи математического моделирования и имитационному моделированию (вычислительному эксперименту). Обучить основам компьютерного моделирования реальной (дефектной структуры) простых и сложных оксидных соединений и расчета различных свойств оксидных материалов, таких как общая и ионная проводимость и химическое расширение, на основе модели их реальной структуры.

Место дисциплины в системе высшего профессионального образования. Курс «Дефекты и свойства перспективных оксидных материалов» обеспечивает преемственность различных курсов в подготовке современных химиков, таких как общая физическая химия, физическая химия

твердого тела, физика твердого тела, вычислительная математика, численные методы и программирование.

Требования к уровню освоения содержания курса. Успешное освоение данного курса предполагает достаточную подготовку студентов по физической химии, высшей математике, физике и физической химии твердого тела. Кроме того, оно предполагает хорошую подготовку по основам информатики. Перечисленные дисциплины являются базовыми по отношению к данному курсу.

Методическая новизна курса. Курс является полностью оригинальным. Новизна заключается в выполнении модельных расчетов, что позволяет провести полный цикл модельного анализа от вывода модельного уравнения и его верификации на основе экспериментальных данных до теоретического расчета свойств. Сам модельный анализ является полностью оригинальным и разработанным на кафедре физической химии УрГУ. Экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии перовскитоподобных оксидов $ABO_{3\pm\delta}$, где $A=Ln$ и $B=3d$ -переходный металл, являющихся основой для современных материалов, используемые в курсе, в основном получены сотрудниками кафедры и опубликованы в ведущих международных журналах. Необходимые компьютерные расчеты выполняются на базе компьютерного класса физической химии «Лакомет» и компьютерного класса химического факультета.

II. СОДЕРЖАНИЕ КУРСА.

1. Разделы курса, темы, их краткое содержание.

Введение.

Кристаллические твердые простые и сложные оксиды являются незаменимыми материалами. В частности перовскитоподобные оксиды $ABO_{3\pm\delta}$, где $A=Ln$ и $B=3d$ -переходный металл являются основой для современных материалов, широко применяемых в современных системах преобразования энергии и получения, как высокочистых газов, так и их смесей в точном соотношении, катализаторов, датчиков и много другого. Высокая востребованность этих материалов объясняется уникальностью их свойств. Вообще свойства вещества определяются его составом и структурой. Твердое кристаллическое вещество всегда имеет реальную структуру, под которой понимают совокупность кристаллической и дефектной структуры. Поэтому свойства оксидных материалов напрямую определяются их дефектной структурой. Дефектная структура достаточно просто, но эффективно, может быть описана в рамках так называемого термодинамического подхода, который основывается на записи условий равновесия в гетерогенной системе. С математической точки зрения эти условия представляют собой сложные системы нелинейных уравнений, точное решение которых является невозможным без применения современных вычислительных систем. Применение же систем компьютерной математики позволяет провести компьютерное моделирование дефектной структуры оксидных материалов, так и рассчитать их важнейшие свойства на ее основе.

Тема 1. Феноменология разупорядочения кристаллов.

Понятие дефекта кристаллической решетки. Дефекты точечные, линейные и протяженные. Типы точечных дефектов. Дефекты атомной подсистемы кристалла как его структурные элементы. Дефекты электронной подсистемы кристалла. Особенности описания электронных дефектов. Заряды атомных и электронных дефектов. Системы записи точечных дефектов. Дефекты стехиометрические и нестехиометрические.

Феноменология равновесия дефектов в кристаллических оксидах. Равновесие реакций с участием дефектов. Анализ дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $ABO_{3\pm\delta}$, где $A=Ln$ и $B=3d$ -переходный металл. Упрощенный анализ во всей области кислородной нестехиометрии. Метод Броуэра. Диаграммы Броуэра. Анализ дефектной структуры ABO_3 : точное решение для области доминирования металлических вакансий. Анализ дефектной структуры ABO_3 : точное решение для области доминирования вакансий кислорода. Изотермический модельный анализ дефектной структуры манганита лантана $LaMnO_{3+\delta}$. Расчет изотермических диаграмм дефектов. Трехмерный модельный анализ дефектной структуры манганита лантана $LaMnO_{3+\delta}$. Трехмерный модельный анализ дефектной структуры манганита лантана в области дефицита кислорода $LaMnO_{3-\delta}$. Расчет трехмерных диаграмм дефектов.

Тема 2. Свойства оксидных материалов, определяемые их дефектной структурой.

Электропроводность оксидных материалов. Понятие о проводниках, полупроводниках и изоляторах. Электронные проводники. Ионные проводники. Твердые электролиты. Оксиды со смешанной проводимостью. Подвижность электронных и ионных дефектов. Зависимость подвижности от температуры. Квазисвободные и локализованные электронные дефекты. Различные механизмы проводимости. Туннельный механизм проводимости. Прыжковый механизм проводимости. Малые и большие поляроны. Методы определения механизма проводимости.

Термическое расширение кристаллов. Коэффициент термического расширения (KTP). Объемный и линейный KTP . Изотропное и анизотропное расширение кристаллической решетки. Расширение кристаллов с дефектами. Химическое расширение оксидов, вызванное образованием кислородных вакансий. Возможные причины и механизмы химического расширения. Размерная модель химического расширения оксидных материалов с кубической структурой. Измерение химического расширения. Сравнение предсказанных и

измеренных значений химического расширения оксидов со структурой перовскита.

2. Темы семинарских занятий.

- 2.1. Введение в проблему дефектов, реальной структуры, и свойств материалов.
- 2.2. Атомные и электронные дефекты. Классификации дефектов
- 2.3. Дефекты стехиометрии: дефекты Френкеля и Шоттки.
- 2.4. Электронные дефекты особенности их описания.
- 2.5. Запись реакций дефектообразования. Условия равновесия дефектов.
- 2.6. Модельный анализ дефектной структуры. Метод Броуэра.
- 2.7. Построение диаграммы Броуэра.
- 2.8. Модельный анализ дефектной структуры. Точное решение для различных областей.
- 2.9. Свойства материалов, определяемые их дефектной структурой. Электропроводность.
- 2.10. Свойства материалов, определяемые их дефектной структурой. Химическое расширение.

3. Вопросы для самоконтроля.

1. - Что называется дефектом?
2. - Что такое кристаллическая структура?
3. - Что такое дефектная структура?
4. - Записать схему образования дефектов по Френкелю для кристалла ABO_3 .
5. - Записать схему образования дефектов по Шоттки для кристалла ABO_3 .
6. - Записать константу равновесия реакции образования дефектов по Френкелю для кристалла ABO_3 .
7. - Записать константу равновесия реакции образования дефектов по Шоттки для кристалла ABO_3 .
8. - Написать реакцию собственного электронного разупорядочения для кристалла ABO_3 в предположении квазисвободной природы электронов.

9. - Написать реакцию собственного электронного разупорядочения для кристалла ABO_3 в предположении квазисвободной природы электронов.
- 10.- Записать константу равновесия реакции собственного электронного разупорядочения для кристалла ABO_3 в предположении локализованной природы электронов.
- 11.- Записать константу равновесия реакции собственного электронного разупорядочения для кристалла ABO_3 в предположении квазисвободной природы электронов.
- 12.- Написать все возможные реакции дефектообразования для кристалла ABO_3 .
- 13.- Записать условие электронейтральности для предыдущего случая.
- 14.- Применить метод Броуэра для анализа дефектной структуры ABO_3 в области избытка кислорода.
- 15.- Применить метод Броуэра для анализа дефектной структуры ABO_3 в области точной стехиометрии кислорода.
- 16.- Применить метод Броуэра для анализа дефектной структуры ABO_3 в области дефицитной нестехиометрии кислорода.
- 17.- Построить диаграмму Броуэра для всей области изменения кислородной нестехиометрии ABO_3 .
- 18.- Вывести точное соотношение для парциального давления кислорода как функции избыточной нестехиометрии кислорода ABO_3 в предположении локализованной природы электронных дефектов.
- 19.- Вывести точное соотношение для парциального давления кислорода как функции дефицитной нестехиометрии кислорода ABO_3 с учетом делокализованной природы электронных дефектов.
- 20.- Вывести соотношение для концентрации локализованной электронной дырки как функции дефицитной нестехиометрии кислорода ABO_3 .
- 21.- Вывести соотношение для концентрации делокализованной электронной дырки как функции избыточной нестехиометрии кислорода ABO_3 .

- 22.- Дать определение удельной электропроводности кристалла.
- 23.- Что такое подвижность носителя заряда в кристалле?
- 24.- От каких факторов зависит подвижность носителя заряда в кристалле?
- 25.- Как зависит подвижность электронного носителя заряда в кристалле от температуры при прыжковом механизме проводимости?
- 26.- Как зависит подвижность электронного носителя заряда в кристалле от температуры при туннельном механизме проводимости?
- 27.- Схематически изобразить зонную диаграмму LaCoO_3 при частичном замещении лантана на щелочноземельной металл.
28. Схематически изобразить зонную диаграмму LaCoO_3 при частичном замещении кобальта на двухвалентный металл.
29. Схематически изобразить зонную диаграмму LaCoO_3 при частичном замещении лантана на щелочноземельной металл и кобальта - на двухвалентный металл.
- 30.- Задачи математического моделирования физико-химических систем.
- 31.- Математическая модель дефектной структуры.
- 32.- Прямая и обратная задача математического моделирования физико-химической системы.
- 33.- Способы определения параметров модели.
- 34.- Что такое верификация предложенной модели физико-химической системы?
- 35.- Какая модель называется адекватной?
36. Записать выражение для деформации кристалла ABO_3 , если он подвергается одновременно термическому и химическому расширению.
37. Что такое радиус иона в кристалле?
38. Как определяются радиусы ионов в кристалле?
39. Чем различные шкалы ионных радиусов в твердых телах отличаются друг от друга?
40. Будет ли кристалл ABO_3 расширяться при постоянной температуре, если электронные дефекты имеют делокализованную природу?

4. Билеты для экзамена.

4.1. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.3$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.3$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.2. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.6$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, ($x=0.6$) промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.3. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры незамещенного кобальтита $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.4. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры незамещенного кобальтита $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, промоделировать его химическое расширение с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.5. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.2$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, ($x=0.2$) промоделировать его химическое расширение с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.6. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры незамещенного манганита $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaMnO}_{3-\delta}$, промоделировать его химическое расширение с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.7. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного манганита $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.8. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.9. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.10. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.11. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.3$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.3$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.12. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3$), промоделировать его химическое расширение с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.13. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.3$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.3$), промоделировать его химическое расширение с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.14. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.25$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.3$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

4.15. 1. Выполнить модельный анализ дефектной структуры замещенного кобальтита $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.1$) и верифицировать предложенные модели на основе экспериментальных данных (прилагаются).

2. Используя установленную дефектную структуру $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.3$, $x=0.1$), промоделировать его термо-эдс с использованием экспериментальных данных (прилагаются).

III. Распределение часов курса по темам и видам работ.

№ п/п	Наименование разделов и тем	ВСЕГО (часов)	Аудиторные занятия (час)		Самостоятельная работа
			в том числе		
			Лекции	Практические (семинары) работы	
1	Введение	6	2	2	2
2	Феноменология разупорядочения кристаллов	48	16	4	28
3	Свойства оксидных материалов, определяемые их дефектной структурой	46	16	4	26
ИТОГО:		100	34	10	56

IV. Форма итогового контроля.

Экзамен

V. Учебно-методическое обеспечение курса.

1. Рекомендуемая литература (основная).

1. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М. Мир. 1975. 396 с.
2. Жуковский В.М., Петров А.Н. Введение в химию твердого тела. УрГУ. Свердловск. 1978. 117 с.
3. Maier J. Physical Chemistry of Ionic Materials. Ions and Electrons in Solids. Chichester. England. John Wiley and Sons. 2004. 526 p.
4. A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview.// J. Solid State Electrochem. 2006. V.10. p.517-537.

5. А.Н. Петров, А.Н. Зуев. Дефекты легированных кристаллов перовскитоподобных кобальтитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-d}$.// Журн. Физ. химии. 2006. т.80. No.11. с.1935-1942.
6. Maple User Manual. Maplesoft. Waterloo. 2005. 398 p.
7. M. B. Monagan K. O. Geddes K. M. Heal G. Labahn S. M. Vorkoetter J. McCarron P. DeMarco. Maple Introductory Programming Guide. Maplesoft. Waterloo. 2007. 388 p.

2. Рекомендуемая литература (дополнительная).

1. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. М.: Высш. школа 1993. 352 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир. 1988. 555 с.
3. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М. Мир.1969. 654 с.
4. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия. 1982. 320 с.
5. A.Yu. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert. Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites.// Solid State Ionics. 2002. v.147. № 3-4. pp. 1-11.

VI. Ресурсное обеспечение.

1. Мультимедийные аудитории:

1. ауд. 204: Мультимедийный проектор-1; компьютер - 1.
2. ауд. 304: Мультимедийный проектор-1; компьютер - 1.

2. Компьютерные классы:

3. Лаборатория компьютерных методов исследования в химии твёрдого тела “Лакомет” (ауд. 330). 10 компьютеров.
4. Лаборатория компьютерных методов исследования перспективных материалов (ком. 334). 15 компьютеров.

3. Программное обеспечение:

1. Maple 11 Professional MapleSoft – 25 лицензий.