

ТЕРМОДИНАМИКА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
ФАЗ В СИСТЕМЕ La-Sr-Co-Me-O (Me = Fe, Ni)

*Аксенова Т. В., Гаврилова Л. Я., Черепанов В. А.*

Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург

Многие важнейшие физико-химические свойства (электрические, каталитические, магнитные и т.д.) сложнооксидных материалов зависят не только от природы и соотношения катионов, образующих тот или иной оксид, но и от содержания кислорода в структуре, которое может существенно меняться при варьировании температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется изучению кислородной нестехиометрии как манганатов, кобальтитов, ферритов РЗЭ, так и твердых растворов на их основе. Данная работа посвящена термодинамическому анализу процессов образования точечных дефектов в кислорододефицитных перовскитоподобных оксидах состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.1; 0.3$ ; (Me=Ni, Fe).

Методом высокотемпературной термогравиметрии получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры  $873 \leq T, \text{K} \leq 1423$  и парциального давления кислорода  $10^{-5} \leq P_{\text{O}_2}, \text{атм} \leq 1$ . Показано, что введение катионов акцепторного типа (Sr, Ni) стимулирует образование вакансий кислорода, тогда как замена кобальта на железо (донор электронов) приводит к уменьшению подвижности кислородной подрешетки в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ . Вычислены термодинамические параметры (парциально мольные энтальпия и энтропия) процесса растворения кислорода в кристаллической решетке сложных оксидов.

Процессы образования точечных дефектов можно представить в рамках моделей квазисвободных или локализованных электронов и дырок. Согласно первой модели наряду с процессом образования двукратно ионизированных вакансий кислорода рассматривается собственное электронное разупорядочение (делокализованные электроны и дырки). В рамках второй модели, электроны оказываются локализованными на атомах  $3d$ -металлов, то есть принимается во внимание протекание малополярных реакций, описывающих процессы выделения и поглощения кислорода кристаллической решеткой оксида, с участием как допанта, так и основного металла. Также в рамках предложенной модели рассматривается термическое диспропорционирование  $3d$ -металлов.

Корреляционный анализ между массивом экспериментальных данных и модельными представлениями показал, что обе модели одинаково адекватно описывают экспериментальные данные. Поэтому, можно сделать вывод о том, что этих данных недостаточно для выбора наиболее подходящей модели дефектной структуры изучаемых кислорододефи-

цитных перовскитоподобных кобальтитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me}=\text{Ni}, \text{Fe}$ ).

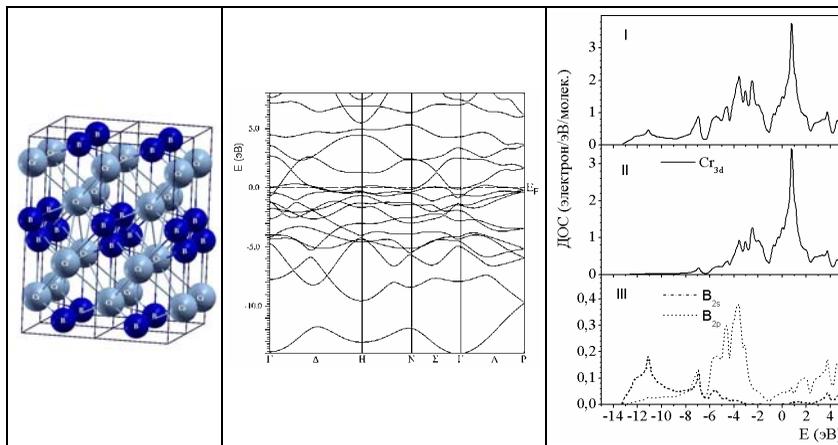
*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: CRDF № EK-005-XI, CRDF № EK-005-X2[REC-005], BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-C-05-07, грант РФФИ-Урал 04-03-96136 и РФФИ-БНТС 03-03-20006 БНТС.*

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОНОБОРИДОВ ВАНАДИЯ, ХРОМА, НИКЕЛЯ

Суетин Д. В., Шейн И. Р., Ивановский А. Л.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Керамические и пленочные материалы на основе моноборидов металлов (МВ) обладают интересной совокупностью термомеханических и электрофизических свойств, корректная интерпретация которых требует детальных исследований их электронных и упругих свойств. В данной работе представлены результаты расчетов электронной структуры и упругих констант моноборидов МВ ( $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ). Использован метод FLAPW-GGA (код WIEN2k). В качестве примера на рисунке представлены кристаллическая, зонная структуры, плотности состояний CrB. Видно, что на уровне Ферми ( $E_F$ ) доминируют  $\text{Cr}3d$  - состояния (~93 %) с примесью  $\text{B}2p$  – состояний (~ 5 %). Основной вклад в структуру валентной зоны вносят орбитали  $\text{Cr}3d\text{-B}2p$  (до -6 эВ ниже  $E_F$ ) и орбитали  $\text{B}2s$  (от -6 до -13 эВ ниже  $E_F$ ). Магнитные моменты на атомах отсутствуют.



Для определения упругих констант МВ фаз их энергии  $E_{\text{tot}}$  рассчитаны при варьировании решеточных параметров (орторомбическая ячейка,