

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ
В СЛОЕВЫХ КОБАЛЬТИТАХ СО СТРУКТУРОЙ
ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю.

Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Среди сложных оксидов огромный научный и практический интерес представляют вещества со структурой двойного перовскита с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный элемент. Эти материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая смешанная проводимость, выдающаяся электрокаталитическая активность, а также широким интервалом изменения кислородной нестехиометрии. Особое внимание к этим веществам вызвано также возможностью тонкого варьирования их физико-химических свойств путем целенаправленного допирования в подрешетку кобальта и/или редкоземельного элемента, что позволяет получать материалы с желаемыми характеристиками.

На текущий момент большая часть исследований, посвященных данной тематике, опирается на феноменологический подход и направлена на изучение прикладных аспектов. Лишь небольшое число публикаций посвящено взаимосвязи дефектной структуры и функциональных свойств данных материалов. Теоретические представления о равновесиях дефектов в двойных кобальтитах остаются предметом дискуссий, поскольку в литературе встречаются противоречащие друг другу подходы к описанию и трактовке экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии. По этим причинам анализ дефектной структуры кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является актуальной задачей. Для решения обозначенной проблемы в настоящей работе были применены первопринципные расчеты по методу функционала электронной плотности (DFT). Кроме того, для вычисления температурно-зависимых характеристик был применен квазигармонический подход Дебая. В качестве объектов теоретического моделирования были выбраны кобальтиты $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ и Y).

На основании результатов расчета были определены энергетические параметры процессов дефектообразования, получены температурные зависимости фундаментальных термодинамических свойств, вычислены упругие константы. Полученные результаты были проанализированы и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что вычисленные значения параметров элементарной решетки, низкотемпературной теплоемкости и объемного расширения находятся в разумном согласии с экспериментом. Первопринципный расчет параметров дефектообразования был сопоставлен с результатами моделирования экспериментальных $p(\text{O}_2)$ - T - δ диаграмм в рамках квазихимического подхода. Установлено, что предложенная модель подтверждается независимым методом.