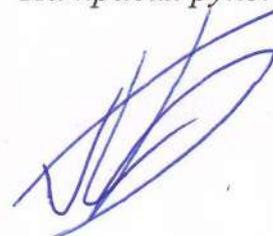


На правах рукописи



Политов Борис Вадимович

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

1.4.15. Химия твердого тела
(физико-математические науки)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург – 2022

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

Научный руководитель:

Кожевников Виктор Леонидович
академик РАН, доктор химических наук,
заведующий отделом оксидных систем ИХТТ
УрО РАН, профессор

Официальные оппоненты:

Ананьев Максим Васильевич
доктор химических наук, начальник
отделения, АО «Гиредмет» имени Н.П.
Сажина, доцент

Пийр Ирина Вадимовна
доктор химических наук, главный научный
сотрудник лаборатории керамического
материаловедения Института химии –
обособленного подразделения ФИЦ «Коми
научный центр УрО РАН», доцент

Ведущая организация:

ФГБУН Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева УрО РАН

Защита состоится 10 марта 2023 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН:
<http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дьячкова Татьяна Витальевна
к.х.н., в.н.с.

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В последние десятилетия тенденции развития технологий производства, потребления и накопления электрической энергии всё в большей степени смещаются в сторону повышения экологичности и эффективности, а также уменьшения объема твердых и газообразных выбросов в окружающую среду. Водородная энергетика представляется одной из наиболее многообещающих концепций энергетического развития, поскольку в ее рамках энергоносителем выступает водород, образующий при сжигании единственный продукт – воду. Поэтому в настоящее время активно ведутся исследования по созданию и коммерциализации 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 . Данные устройства работают в диапазоне температур 600 – 800°C, сочетая в себе преимущества низко- и высокотемпературных аналогов. При создании СТ ТОТЭ 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. На фоне широкого круга существующих трудностей, отдельно следует отметить исследование перспективных соединений, в частности, молибдатов с перовскитоподобной структурой. Данные оксиды уже зарекомендовали себя в качестве перспективных анодных материалов СТ ТОТЭ благодаря своей термодинамической стабильности в восстановительных атмосферах при повышенных температурах, превосходной устойчивости к примесям серы и углерода в топливном газе, а также низкому термическому и химическому расширению в среде молекулярного водорода. 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. В связи с этим, систематическое изучение физико-химических характеристик сложнооксидных молибдатов и их теоретическая интерпретация представляются важной научной задачей.

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 $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$;
5. Разработка модели дефектной структуры оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, расчёт с её помощью кислородной нестехиометрии δ в восстановительных условиях при повышенной температуре;
6. Совместный анализ данных по дефектной структуре и электропроводности молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$. Установление механизма наблюдаемых изменений электротранспортных свойств в ряду $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{Ni}$;
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 Sr_2MMoO_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 M . Впервые показано, что основной вклад в зону проводимости вносят t_{2g} состояния электронов молибдена вне зависимости от химической природы металла M ;
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 M 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 $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Cu ; $\delta \geq 0$ методом теории функционала плотности;
2. Энергетические характеристики процессов образования дефектов в кристаллической решетке молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni ;
3. Функциональные 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 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$;

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”, Черногоровка, Россия, 2021; Восьмая всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногоровка, 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 теории функционала плотности 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 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.

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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы. Показана научная новизна и научно-практическая значимость, перечислены выносимые на защиту положения. Также представлены сведения о структуре и объеме работы, публикациях и апробации.

В первой главе приведены ранее опубликованные результаты исследований кристаллической, магнитной, электронной и дефектной структуры молибдатов стронция с общей формулой $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где М – переходный металл или магний. Рассмотрены корреляции между высокотемпературными электротранспортными свойствами этих соединений и их химическим составом. Выявлены определенные противоречия в подходах к теоретической интерпретации физико-химических характеристик оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$.

Во второй главе сформулирована цель работы и поставлены конкретные экспериментальные и теоретические задачи для её достижения.

В третьей главе приведена информация об использованных в рамках диссертационной работы теоретических и экспериментальных методиках.

Сложнооксидные молибдаты с общей формулой $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где М = Mn, Co, Ni и $Ni_{0.5}Mg_{0.5}$, были синтезированы глицерин-нитратным методом из стехиометрической смеси оксидов MoO_3 , NiO, Mn_2O_3 , MgO, металлического кобальта и карбоната $SrCO_3$. Отжиг образцов проводили при варьируемых температурах (от 1073 до 1373 К) и в различных газовых средах (воздух, водород). Контроль фазового состава осуществляли с помощью метода рентгеновской дифракции (использовали Cu K α излучение на приборе Shimadzu 7000), обработку полученных рентгенограмм осуществляли с помощью программного пакета FullProf Suite.

Кислородную нестехиометрию δ синтезированных оксидов определяли с помощью метода высокотемпературного кулонометрического титрования. Эксперимент был организован с использованием специализированной установки; измерения проводили в газовой среде, состоящей из смеси аргона, угарного и углекислого газа, а также чистого кислорода. Внешние термодинамические условия (температуру T и парциальное давление кислорода в газовой фазе

P_{O_2}) варьировали с помощью системы электрохимических насосов индивидуально для каждого молибдата. Полученные массивы данных преобразовывали в т.н. $P_{O_2} - T - \Delta\delta$ и $P_{O_2} - T - \delta$ диаграммы и далее анализировали с помощью специализированных программных пакетов (Origin, Maple).

Первопринципные расчеты электронной структуры исследуемых соединений осуществляли методами теории функционала электронной плотности (ТФП) в программном комплексе VASP. В качестве рабочего приближения использовали обменно-корреляционный функционал GGA PBE. Для корректного моделирования внешних электронных оболочек 3d-элементов вводили U_{eff} -поправки по методу Дударева; численные значения параметров U_{eff} были выбраны равными 1.3, 3.0, 3.0, 4.2, 4.8, 4.7, 5.0 и 7.0 эВ для атомов Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni и Cu, соответственно. В качестве базовой расчетной ячейки использовали 40-атомную ячейку состава $Sr_8M_4Mo_4O_{24}$ с исходно кубической кристаллической решеткой двойного перовскита. Также, в зависимости от требований к конкретной задаче, выполняли расчеты для 10-, 20- и 80-атомных ячеек, атомарный состав каждой из которых удовлетворял соотношению Sr:M:Mo:O = 2:1:1:6. 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). Каждая ячейка была предварительно релаксирована в ферромагнитном (ФМ), антиферромагнитном (АФМ) и ферримагнитном (ФИМ) упорядочении относительно координат атомов в соответствии с действующими на них силами (в отдельных случаях также учитывали вариацию формы и объема ячейки). Критерием достижения сходимости принимали разность полных электронных энергий менее 10^{-3} эВ в двух последовательных итерациях структурной оптимизации. Для последующей обработки получаемых данных применяли специализированную утилиту Vaspkit. Термодинамические свойства рассчитывали с помощью программы Gibbs2 в рамках формализма теории Дебая, оценку транспортных характеристик молибдатов осуществляли в приближении кинетического уравнения Больцмана, реализованного в программном пакете Boltztrap2. Атомарные дефекты кристаллической решетки в оксидах моделировали путем удаления и/или перестановки ионов из своих регулярных позиций в структуре двойного перовскита. Барьеры анионной миграции рассчитывали методом NEB, фиксируя параметры элементарной ячейки на экспериментальных значениях, соответствующих известным из литературы высокотемпературным данным.

Четвертая глава посвящена обсуждению особенностей зонной (электронной, магнитной) и кристаллической структур бездефектных молибдатов Sr_2MMoO_6 .

В первом разделе четвертой главы представлены результаты расчетов кристаллической структуры оксидов Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu , с использованием различных модельных приближений (форму и объем ячеек при структурной оптимизации не фиксировали). По результатам проделанных вычислений показано, что введение U_{eff} поправок позволяет количественно описать тетрагональные искажения решетки исследуемых соединений. Кроме того, прямое сопоставление рассчитанных с помощью GGA и GGA + U подходов длин связей “металл – кислород” (рисунок 1) с известными из литературы экспериментальными данными свидетельствует о важности учета кулоновских поправок при расчетах структурных констант оксидов переходных металлов. В частности, для молибдатов Sr_2CuMoO_6 и Sr_2MnMoO_6 методом GGA + U воспроизведены наблюдаемые в эксперименте [1-3] Ян-Теллеровские искажения длин связей вдоль одной из кристаллографических осей (рисунок 1).

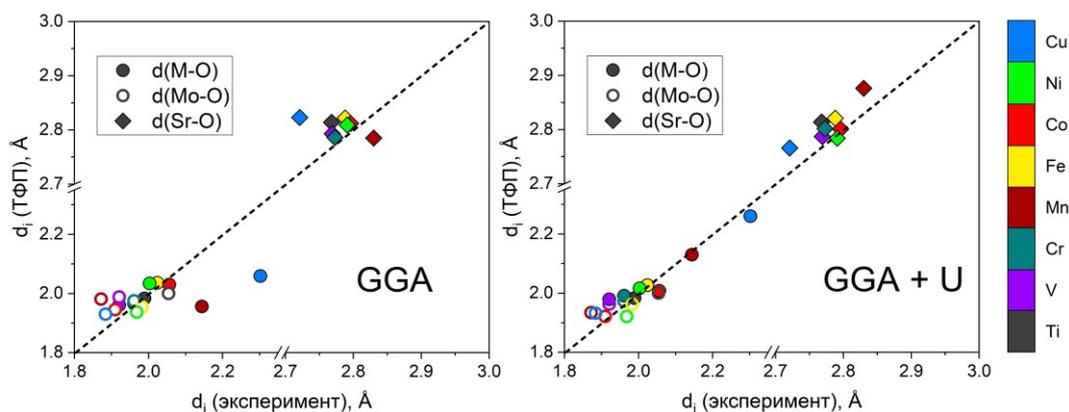
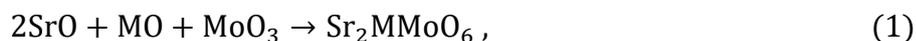


Рисунок 1 – Сопоставление экспериментальных [1-3] и теоретически рассчитанных (методами GGA и GGA + U) длин связей (d_i) между различными катионами и кислородом в Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu

Второй раздел четвертой главы посвящен термодинамике образования молибдатов Sr_2MMoO_6 со структурой двойного перовскита. Соответствующую стандартную энтальпию образования данных соединений из простых оксидов (ΔH_f^0) определяли согласно следующему уравнению:



где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu . Полные энергии простых оксидов SrO , MO и MoO_3 рассчитывали с учетом особенностей их кристаллической и магнитной структуры. Все вычисления выполнялись в рамках формализма GGA + U. Результаты выполненных расчетов показывают (рисунок 2), что все исследуемые материалы обладают отрицательной величиной ΔH_f^0 , что указывает на их относительную термодинамическую стабильность.

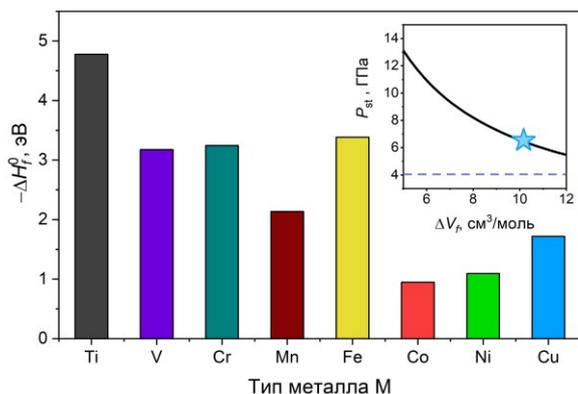


Рисунок 2 – Стандартные энтальпии образования ΔH_f^0 молибдатов Sr_2MMoO_6 , из простых оксидов. На вставке приведена зависимость давления стабилизации структуры двойного перовскита (P_{st}) от разности объемов реагирующих фаз. Синей звездой показаны рассчитанные значения P_{st} для Sr_2CuMoO_6 . Горизонтальный пунктир соответствует результату, полученному в работе [2]

При этом обращает на себя внимание известный экспериментальный факт невозможности получения двойного перовскита Sr_2CuMoO_6 при атмосферном давлении из-за повышенной устойчивости оксидов $SrCuO_2$ и $SrMoO_4$ [2]. Соответствующие расчеты давления стабилизации P_{st} , при котором фаза Sr_2CuMoO_6 становится более стабильной, чем эквимольная смесь $SrCuO_2$ и $SrMoO_4$, дает значение $P_{st} = 6.6$ ГПа, которое разумно соотносится с экспериментальным давлением синтеза Sr_2CuMoO_6 , равным 4 ГПа (вставка на рисунке 2). Кроме того, проведенные вычисления показали, что для всех рассматриваемых молибдатов искаженная перовскитоподобная структура (моноклинная или тетрагональная) является энергетически более выгодной по сравнению с идеальной кубической, что также согласуется с экспериментом [1-3]. Для оксида Sr_2NiMoO_6 был произведен расчет его уравнения состояния для последующей оценки термодинамических свойств – теплоемкости C_p и модуля упругости B_0 . Полученные значения ($C_p = 220$ Дж/моль/К и $B_0 = 126$ ГПа при $T = 300$ К) разумно

соответствуют известным для этой системы экспериментальным данным ($C_p = 203$ Дж/моль/К [4] и $B_0 = 155 - 176$ ГПа [5] при $T = 300$ К).

В третьем разделе четвертой главы обсуждаются особенности магнитной и зонной структуры стехиометричных молибдатов Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu (во всех расчетах форма ячейки была зафиксирована, чтобы соответствовать кубической структуре двойного перовскита). Показано, что использование в рамках расчетов формализма GGA + U позволяет правильно воспроизвести тип магнитного упорядочения в исследуемых соединениях и, в ряде случаев, величину магнитного момента на катионах переходных металлов (таблица 1).

Таблица 1 – Электронные и магнитные свойства молибдатов со структурой двойного перовскита по результатам первопринципных расчетов. Соответствующие экспериментальные значения [1-4,6-13] приведены в скобках. Расшифровка обозначений: НМ = немагнитный, ПМ = парамагнитный

Состав	Ширина запрещенной зоны, эВ	Магнитная Структура	Магнитные моменты, μ_B	
			$\mu(M)$	$\mu(Mo)$
Sr_2TiMoO_6	0.0 (0.0)	НМ (Паули ПМ)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
Sr_2VMoO_6	0.09 (0.0)	АФМ (Паули ПМ)	1.797 (0.0)	0.0 (0.0)
Sr_2CrMoO_6	0.0 (0.0 – 0.1)	ФМ (ФМ)	2.72 (0.8)	0.72
Sr_2MnMoO_6	0.53 (0.5)	АФМ (АФМ)	4.573 (4.2)	0.0
Sr_2FeMoO_6	0.0 (0.0)	ФМ (ФМ)	4.17 (4.1)	0.55 (0.2-0.5)
Sr_2CoMoO_6	1.2 (–)	АФМ (АФМ)	2.74 (2.42)	0.02
Sr_2NiMoO_6	1.8 (2.1)	АФМ (АФМ)	1.751 (1.9)	0.02
Sr_2CuMoO_6	1.55 (1.76)	АФМ (АФМ)	0.823 (2.0)	0.0

Обращает на себя внимание необычно высокий расчетный момент на ионах хрома в Sr_2CrMoO_6 (таблица 1), что может свидетельствовать о существенном влиянии катионного разупорядочения на распределение спиновых состояний в этом оксиде. Необходимо отметить, что рассчитанная зонная структура для Sr_2CrMoO_6 указывает на его полуметаллический характер проводимости, что также противоречит экспериментальным данным (таблица 1). При этом для остальных молибдатов согласие между расчетом и экспериментом значительно лучше: оксид Sr_2TiMoO_6 оказался немагнитным металлом, Sr_2FeMoO_6 – ферромагнитным полуметаллом, Sr_2VMoO_6 – антиферромагнитным металлом, а Sr_2MnMoO_6 , Sr_2CoMoO_6 , Sr_2NiMoO_6 и Sr_2CuMoO_6 – широкозонными антиферромагнитными полупроводниками. Рассчитанная ширина запрещенной щели также удовлетворительно согласуется с ранее измеренными значениями (таблица 1). Кроме того, было установлено, что вычисленные спектры оптического поглощения оксидов Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu разумно соотносятся с известной из эксперимента цветностью указанных соединений [2,12].

Определенный интерес представляет выяснение глубинных причин возникновения электронной проводимости в оксидах Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu . Целесообразно предположить, что наблюдаемые параметры электронного транспорта рассматриваемых молибдатов обусловлены особенностями локального распределения зон переходных металлов M и Mo на энергетической шкале, особенно вблизи атомных цепочек $-M-O-Mo-$, формирующих структурный каркас двойного перовскита. Соответствующие вычисления подтверждают сделанное предположение: в случае металлоподобного типа зонной структуры наблюдается локализация энергетических уровней $3d$ -металлов в глубине валентной зоны, тогда как для полупроводниковых материалов характерны широкие зоны переходных элементов M (рисунок 3).

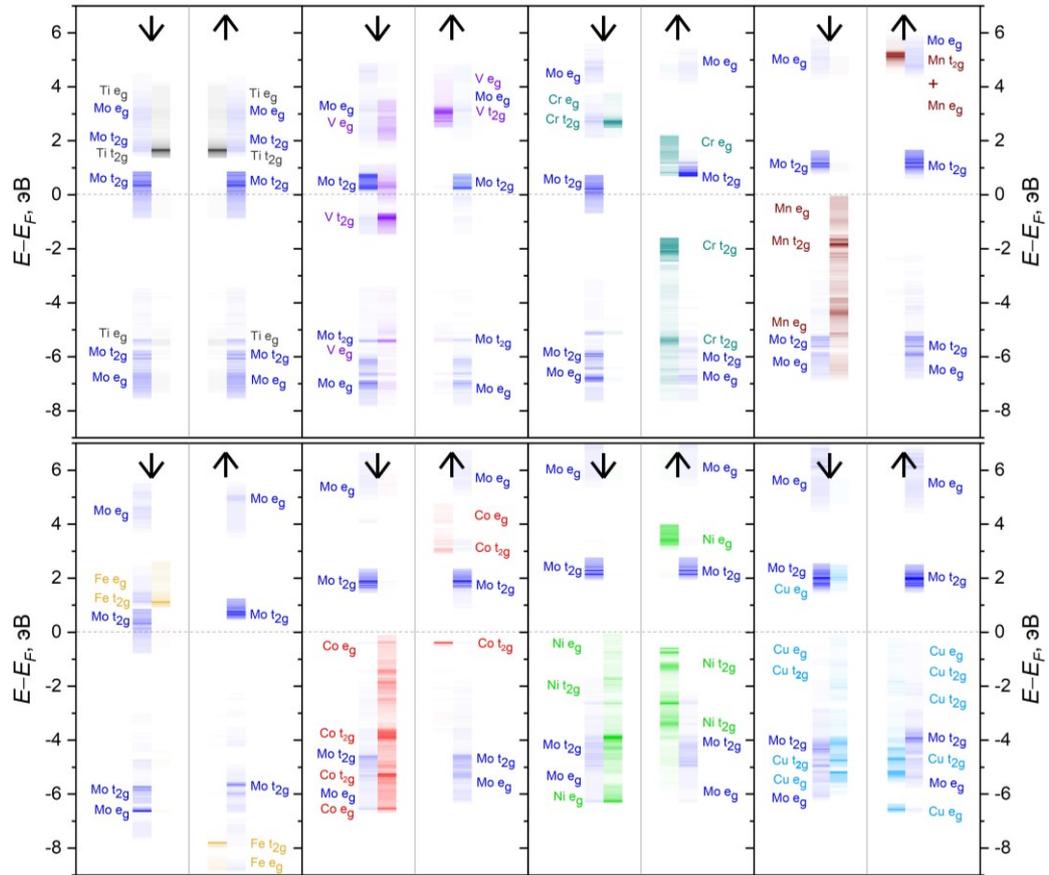


Рисунок 3 – Энергетическое распределение пространственно-разрешенных проекций электронных состояний в атомной цепочке $-M-O-Mo-$ для оксидов Sr_2MMoO_6 (для упрощения восприятия состояния кислорода не представлены на рисунке). Различные проекции спина показаны соответствующей стрелкой. Цветовая интенсивность штриховки указывает на весовой вклад конкретного состояния. Горизонтальный пунктир отмечает положение уровня Ферми на энергетической шкале. На рисунке также показана угловая симметрия состояний

Исключение составляет оксид Sr_2VMoO_6 , что вызвано частичной гибридизацией состояний молибдена и ванадия. Важно отметить, что именно t_{2g} орбитали молибдена формируют зону проводимости в большинстве двойных перовскитов Sr_2MMoO_6 . Поэтому данные соединения всегда будут уступать по проводящим свойствам металлоподобному $SrMoO_3$, так как у последнего атомные цепочки $-Mo-O-Mo-$ не прерываются ионами других элементов. Однако величина соответствующего снижения проводимости может существенно различаться, что обусловлено степенью локализации $3d$ -орбиталей элемента M в глубине валентной зоны.

Пятая глава посвящена всестороннему описанию атомарных дефектов и обсуждению их влияния на зонную и кристаллическую структуру, а также на высокотемпературные электротранспортные свойства нестехиометричных по кислороду молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$.

В первом разделе пятой главы обсуждаются результаты расчетов энтальпий образований различных дефектов $\Delta H_{f(i)}^0$ в сложных оксидах $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni методами теории функционала плотности. В качестве основных сортов дефектов рассматриваются т.н. антисайт (АС) дефекты, а также кислородные вакансии V_O с различной катионной координацией: $M-V_O-Mo$ (характерна для регулярного расположения катионов в решетке), $Mo-V_O-Mo$ и $M-V_O-M$ (встречаются только в разупорядоченной структуре). Моделирование соответствующих искажений кристаллической решетки осуществляли перестановкой двух ближайших друг к другу катионов местами и/или удалением атома кислорода из определенной позиции в структуре. Расчеты проводили с использованием

приближений GGA и GGA + U, форму и размер модельных ячеек в ходе структурной релаксации не фиксировали. Для непосредственного вычисления параметров $\Delta H_{f(i)}^0$ использовали нижеприведенное математическое соотношение:

$$\Delta H_{f(i)}^0 = E_{def}^{tot} - E_{prist}^{tot} + P\Delta V + n_O h_O^\circ, \quad (3)$$

где E_{def}^{tot} – полная энергия расчетной ячейки с дефектом, E_{prist}^{tot} – полная энергия бездефектного кристалла, P – общее давление, n_O – количество атомов кислорода, удаленных из решетки, ΔV – изменение объема расчетной ячейки при введении дефекта, h_O° – энтальпийная часть химического потенциала атомарного кислорода, рассчитанная полуэмпирически при температуре 1073 К согласно методу, предложенному в работе [14].

Результаты расчетов, представленные на рисунке 4, показывают, что для большинства рассмотренных типов дефектов GGA и GGA + U подходы дают приблизительно одинаковые значения энтальпий $\Delta H_{f(i)}^0$, вне зависимости от природы переходного металла М.

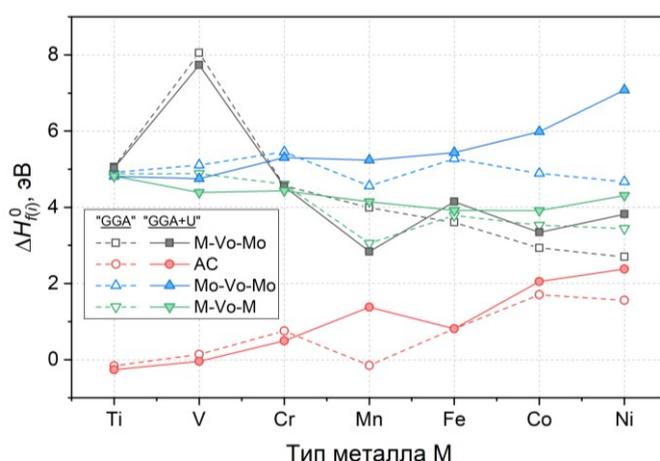


Рисунок 4 – Энтальпии образования дефектов $\Delta H_{f(i)}^0$ в кристаллической структуре молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni . Численные значения $\Delta H_{f(i)}^0$, полученные в рамках приближения GGA, показаны выколотыми символами. Линии приведены для удобства восприятия

Тем не менее, для оксидов $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ обнаружена заметная разница в значениях параметров $\Delta H_{f(i)}^0$, рассчитанных с помощью GGA и GGA + U подходов. Так, в случае $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ расчет с использованием функционала GGA дает очень низкую величину энтальпии образования антисайт дефектов $\Delta H_{f(AC)}^0$, что противоречит структурным данным [15] и может быть исправлено введением параметра U_{eff} . Учитывая обнаруженные особенности, при дальнейшем обсуждении использовались значения энтальпий $\Delta H_{f(i)}^0$, рассчитанные только в рамках GGA + U приближения.

Полученные данные помогают объяснить ряд экспериментально наблюдаемых структурных особенностей оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$. В частности, отрицательные или близкие к нулю значения $\Delta H_{f(AC)}^0$ для $Sr_2TiMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2VMoO_{6-\delta}$ согласуются с разупорядоченной В-подрешеткой этих молибдатов [1]. Напротив, большая положительная величина $\Delta H_{f(AC)}^0$ в случае, когда $M = Co$ и Ni , коррелирует с высокой степенью катионного порядка в указанных соединениях [10,15]. Как можно заметить, образование кислородных вакансий вблизи антисайт дефектов подчиняется определенной закономерности: соответствующая энтальпия $\Delta H_{f(Vo(M-M))}^0$ является практически константой. Напротив, величина $\Delta H_{f(Vo(Mo-Mo))}^0$, как и $\Delta H_{f(AC)}^0$, существенно возрастает в ряду $M = Ti \rightarrow M = Ni$. Следовательно, можно предположить, что отрыв атома кислорода из конфигурации $Mo-O-Mo$ требует приблизительно одинаковых энергозатрат, равных $\Delta H_{f(Vo(Mo-Mo))}^0 - \Delta H_{f(AC)}^0 \approx 4.5$ эВ. Тестовые расчеты для сверхячейки $SrMoO_{3-\delta}$ с идентичной концентрацией соответствующих дефектов дают очень близкую

величину 4.9 эВ. В свою очередь, постоянные значения $\Delta H_{f(V_O(M-M))}^0$ могут быть объяснены синергетическим эффектом снижения энергии образования вакансий в цепочках $-M-O-M-$ и одновременным повышением величины $\Delta H_{f(AC)}^0$. Следует также отметить экстремальный характер зависимости энтальпий образования вакансий в регулярной катионной координации от природы переходного металла М. Соответствующие разностные карты электронных плотностей $\Delta\rho$ (рисунок 5) помогают объяснить обнаруженные тенденции изменения параметра $\Delta H_{f(V_O(Mo-M))}^0$ в ряду $M = Ti \rightarrow M = Ni$.

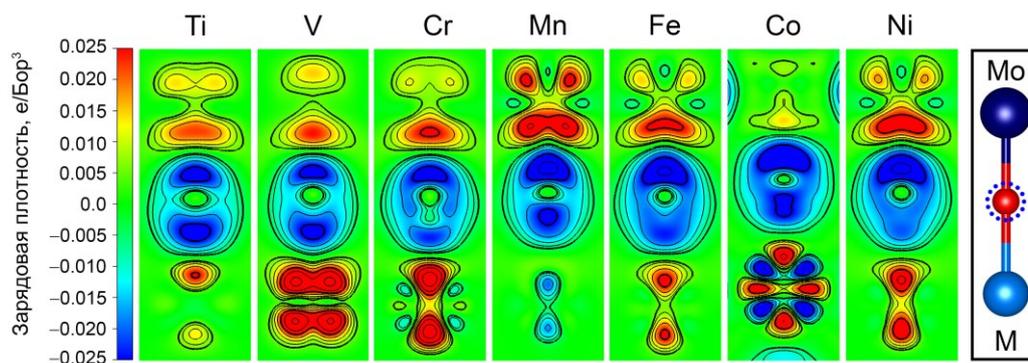


Рисунок 5 – Изменение зарядовой плотности вблизи атомов М и Мо, координирующих кислородную вакансию в регулярной позиции, при образовании соответствующих дефектов в оксидах $Sr_2MMoO_{6-\delta}$. Цветовые вариации плотности для всех панелей приведены в одинаковом масштабе. Пространственное расположение 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 дефектообразования. Именно, в случае V-содержащего молибдата электронная плотность вблизи атома ванадия существенно возрастает, тогда как для $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ величина $\Delta\rho$ вблизи иона марганца даже немного уменьшается. Полученный результат согласуется с максимальной ($M = V$) и минимальной ($M = Mn$) величиной параметра $\Delta H_{f(V_O(Mo-M))}^0$. Кроме того было показано, что рассчитанные изменения магнитного момента на ионах переходных металлов и молибдена при образовании кислородной вакансии между ними также коррелируют с энергетическими характеристиками соответствующих процессов в оксидах $Sr_2MMoO_{6-\delta}$.

В конце первого раздела пятой главы представлены оценки величины $\langle R_{min} \rangle$ – статистически усредненного минимального расстояния между дефектами определенного сорта (в данном случае – между кислородными вакансиями) в кристаллах $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni . На основании представлений классической химии дефектов показано, что данный параметр сильно зависит от температуры, а также от природы переходного металла М. В частности, при $T = 1200$ К величина $\langle R_{min} \rangle$ лежит в диапазоне от 2.5 до 20 Å. Также установлено, что для молибдата $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ численное значение параметра $\langle R_{min} \rangle$ попадает в первую координационную сферу (КС) ионов кислорода, центрированную на условно выбранном опорном кислородном узле. Фактически это означает, что при описании дефектной структуры рассматриваемого оксида необходимо учитывать эффекты взаимодействия между вакансиями, тогда как для остальных составов можно ограничиться моделью идеального раствора точечных дефектов в решетке.

Второй раздел пятой главы посвящен обсуждению влияния атомарных дефектов решетки на зонную структуру оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni . Поскольку из литературных данных известно [16], что катионный беспорядок может сильно

влиять на положение и форму энергетических зон в кристаллических материалах, в настоящем разделе были представлены результаты расчетов величины $\langle R_{\min} \rangle$ для двух ближайших друг к другу антисайт дефектов в $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$. Было показано, что параметр $\langle R_{\min} \rangle$ также сильно зависит от природы 3d-металла М. В частности, для ряда переходных металлов ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) при температуре 1200 К значения $\langle R_{\min} \rangle \leq 16 \text{ \AA}$, что составляет около 2-х элементарных ячеек двойного перовскита. Из ранее опубликованных данных следует [16], что в таком случае несовершенства решетки могут оказывать влияние на зонную структуру итогового материала. Учитывая также, что для остальных молибдатов $\langle R_{\min} \rangle > 40 \text{ \AA}$, оценка влияния АС дефектов на распределение зон была проведена для оксидов Sr_2MMoO_6 , где $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ (рисунок 6). Все расчеты были выполнены для предварительно релаксированных 40- или 80-атомных ячеек общего состава Sr_2MMoO_6 с 1-им ($M = \text{Fe}, \text{V}$) или 3-мя ($M = \text{Ti}, \text{Cr}$) дефектами, соответственно.

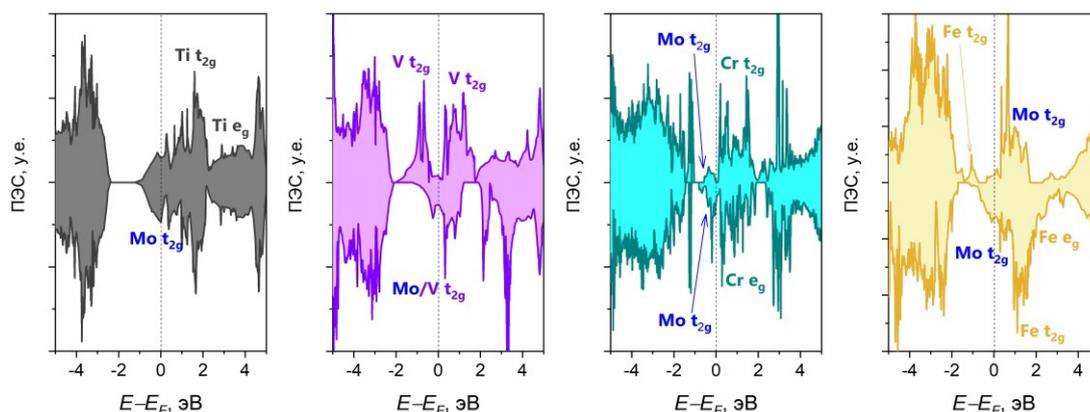


Рисунок 6 – Полные плотности электронных состояний для молибдатов Sr_2MMoO_6 , где $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ и Fe , с 1-м ($M = \text{Fe}, \text{V}$) и 3-мя ($M = \text{Ti}, \text{Cr}$) АС дефектами. Парциальные вклады от атомов различных металлов в полную плотность состояний также отмечены на рисунке

Было показано, что для большинства рассмотренных случаев введение АС дефектов не приводит к существенной перестройке зонной структуры. Исключением является оксид $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$, поскольку для него наблюдается формирование узкой псевдощели шириной ~ 0.1 эВ (см. рисунок 6), а также существенное снижение полного магнитного момента расчетной ячейки (с ~ 2 $\mu_B/\text{f.u.}$ для упорядоченного молибдата до 0.27 $\mu_B/\text{f.u.}$ для разупорядоченного). Оба наблюдаемых изменения согласуются с экспериментом [3,9].

В отличие от случая АС дефектов, введение кислородных вакансий в решетку исследуемых молибдатов в первом приближении приводит только к смещению уровня Ферми в зону проводимости. Иными словами, образование дефектов кислородной подрешетки приводит к донорному допированию оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$. Исключение составляет случай $M = \text{Ni}$, поскольку при $\delta \neq 0$ внутри его запрещенной щели происходит формирование нескольких энергетических уровней. Вероятно, обнаруженная особенность может оказывать заметное влияние на транспортные свойства Ni-содержащего молибдата. Тем не менее, при анализе термодинамических аспектов деинтеркаляции решеточного кислорода такие детали изменений зонной структуры являются не столь существенными.

Третий раздел пятой главы освещает полученные в рамках диссертационной работы экспериментальные результаты по кислородной нестехиометрии и термодинамической стабильности сложнооксидных фаз $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $M = \text{Mn}, \text{Co}$ и Ni при повышенных температурах. Выбор этих составов обусловлен недостаточностью литературных данных об их свойствах, а также описанными в предыдущих разделах результатами первопринципных

расчетов. Аттестация синтезированных порошков методом рентгенофазового анализа показала, что все полученные соединения представляют собой фазы со структурой двойного перовскита. В качестве примесей были идентифицированы оксиды SrMoO_4 , Sr_3MoO_6 и MnO для Ni-, Co- и Mn-содержащих молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, соответственно (таблица 2).

Таблица 2 – Симметрия кристаллической решетки, параметры элементарной ячейки, а также фазовый состав 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_{SrMoO_4} , масс. %	$W_{\text{Sr}_3\text{MoO}_6}$, масс. %	W_{MnO} , масс. %
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$	$Fm-3m$	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	–	–

Доля примеси W для всех изученных составов не превысила 2 масс. %. Рентгеноструктурный анализ показал, что оксид $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ обладает кубической структурой двойного перовскита, тогда как $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ – тетрагональной (см. таблицу 2). При этом в более ранних исследованиях было установлено, что двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ [15]. Скорее всего, обнаруженная особенность связана с очень близкими энергиями моноклинной и кубической структур $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ или недостаточно низкой скоростью охлаждения при синтезе образца. Тем не менее, известно [17], 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.

Результаты измерений относительной кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $M = \text{Mn, Co и Ni}$, в широком диапазоне внешних условий показали, что рассматриваемые оксиды обладают разной концентрацией кислородных вакансий (рисунок 7).

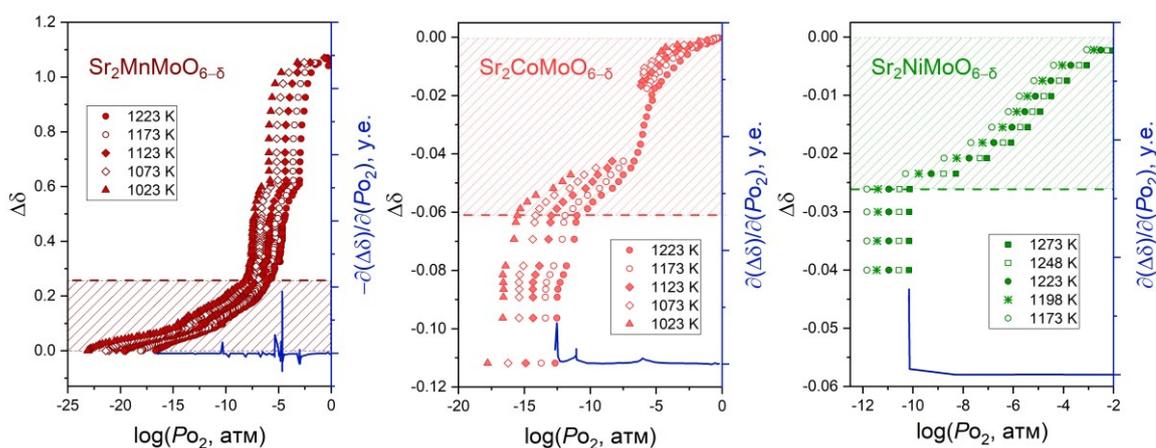


Рисунок 7 – Зависимости относительного изменения кислородной нестехиометрии в молибдатах $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) от T и P_{O_2} . Горизонтальные пунктиры отмечают величину $\Delta\delta$, при которой происходит фазовый распад образцов, закрашенные области соответствуют численным значениям параметра $\Delta\delta_{\text{max}}^{\text{ps}}$. Сплошными линиями показаны производные $\partial(\Delta\delta)/\partial(P_{\text{O}_2})$, взятые при максимальной температуре измерений

Так, наибольшие абсолютные значения $\Delta\delta$ в области фазовой гомогенности (рисунок 7), $|\Delta\delta_{\text{max}}^{\text{ps}}|$, обнаружены для $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, тогда как наименьшие – для $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$. Выявленная закономерность находится в полном согласии с вычисленными с помощью первопринципных расчетов значениями энтальпий образования вакансий $\Delta H_f^0(V_{\text{O}(\text{Mo}-\text{M})})$ (см. рисунок 4). Кроме

того, были экспериментально уточнены термодинамические границы фазовой устойчивости молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Mn, Co$ и Ni ; соответствующие границы распада были определены с помощью взятия частных производных $\partial(\Delta\delta)/\partial(P_{O_2})$ при фиксированной температуре, см. рисунок 7. В результате было показано, что марганец-содержащий молибдат не устойчив в окислительных условиях, а кобальт- и никель-содержащие – в восстановительных. Вычисленные с помощью данных первопринципных расчетов границы стабильности исследуемых соединений хорошо согласуются с экспериментом, что дополнительно подтверждает правильность использованных приближений.

В четвертом разделе пятой главы приведена математическая формулировка моделей дефектной структуры молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni . В качестве базового приближения использован аппарат статистической термодинамики, а именно, формализм статистической суммы для колебательных мод в рамках приближения Эйнштейна [18]. Образование дефектов решетки рассматривается как двухэтапный процесс. Предполагается, что сперва происходит формирование АС дефектов; минимизация соответствующих выражений для величины статсуммы относительно общего количества АС дефектов позволяет выразить концентрацию последних как функцию от энтальпии их образования и внешних параметров. В результате в кристалле образуется 3 неэквивалентные позиции кислорода: окруженные двумя атомами молибдена, двумя атомами 3d-металла M или молибденом и переходным металлом M . Соответственно, каждая такая позиция может оказаться вакантной. При дальнейшем выводе учитывается локальное изменение частот колебаний атомов кислорода в 1-ой КС, центрированной на опорном дефекте, изменения химического потенциала электронов (аппроксимируется моделью квазисвободного электронного газа), а также общее изменение колебательного спектра кристалла при образовании вакансии. В свою очередь, общее количество кислородных позиций в определенной (k -ой) катионной конфигурации, w_k , определяется через биномиальное распределение с учетом присутствия АС дефектов:

$$w_k = \frac{\zeta}{1 + g_k} \binom{2}{g_k} \left(\exp\left(\frac{\Delta H_{f(AC)}^0}{2k_B T}\right) + 1 \right)^{-g_k} \left(\exp\left(\frac{-\Delta H_{f(AC)}^0}{2k_B T}\right) + 1 \right)^{g_k - 2}, \quad (4)$$

где k_B обозначает постоянную Больцмана, $g_k = 0$ в случае конфигурации $M-O-Mo$ и $g_k = 1$ для конфигураций $Mo-O-Mo$ и $M-O-M$. Множитель ζ в (4) учитывает тот факт, что суммарное количество кислородных позиций, где может образоваться вакансия, $w = \sum w_k$, ограничено структурными особенностями решетки двойного перовскита. Следует отметить, что в общем случае энергия образования вакансии в k -ой катионной конфигурации, $\varepsilon_{V_{O(k)}}$, принимается линейно зависящей от содержания кислорода в кристалле. Поэтому при условии высоких значений параметра $\Delta H_{f(AC)}^0$ (т.е. при исчезающе малых концентрациях АС дефектов) удастся выразить нестехиометрию δ в явном виде:

$$\delta = \frac{3k_B T}{2\Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 \alpha_{Mo-M}} W_0 \left(\frac{2^{1/3} \Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 \alpha_{Mo-M}}{3k_B T (w_{Mo-M}^{-1} \sqrt{P_{O_2}})^{1/3}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{f(V_{O(Mo-M)})}^0}{3k_B T}\right) \right), \quad (5)$$

где W_0 обозначает функцию Ламберта, $\Delta G_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 = \Delta H_{f(V_{O(Mo-M)})}^0 - T\Delta S_{f(V_{O(Mo-M)})}^0$ отвечает стандартному изменению энергии Гиббса при образовании вакансии в регулярном узле, а α_{Mo-M} – безразмерный коэффициент, характеризующий степень взаимодействия между

вакансиями. Далее мы будем ссылаться на уравнение (5) 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. Обозначим это приближение как модель II. В его рамках с помощью формулы (4) можно получить зависимость δ от T и P_{O_2} :

$$\delta = \frac{\zeta}{4} \sum_k \frac{1}{(1 + g_k)} \binom{2}{g_k} \exp\left(\frac{\Delta H_{f(AC)}^0 (1 - g_k)}{2k_B T}\right) \left[\operatorname{sech}\left(\frac{\Delta H_{f(AC)}^0}{4k_B T}\right) \right]^2 \left(4\delta^2 \sqrt{P_{O_2}} \exp\left(\frac{\Delta G_{f(V_{O(k)})}^0}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1}. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) могут быть непосредственно использованы для вычисления нестехиометрии исследуемых молибдатов. Однако возникает необходимость определения ключевых модельных параметров α_{Mo-M} и ζ . Первый может быть рассчитан как разность между энтальпиями образования изолированной вакансии и половиной энтальпии образования вакансионного кластера $\langle V_0 - V_0 \rangle$; в частности, проведенные вычисления показали, что $\alpha_{Mo-Mn} = 0.3$. Вторым аппроксимировался значением δ в точке фазового распада структуры двойного перовскита или принималось, что $\zeta = 2$. В результате были произведены расчеты кислородной нестехиометрии молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni как функции температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. Сопоставление с экспериментальными данными позволило установить справедливость сделанных оценок, а также подтвердить важность учета взаимодействия вакансий при описании дефектной структуры оксида $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$. Кроме того, были сделаны расчеты концентрации электронов проводимости в условиях работы анодов СТ ТОТЭ для всех рассматриваемых соединений, что было использовано далее для вычисления их транспортных характеристик.

В пятом разделе пятой главы обсуждаются высокотемпературные электротранспортные свойства оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni , в сильно восстановительных условиях. Электронную компоненту проводимости σ_e рассчитывали при температуре 1073 К с помощью линеаризованного уравнения Больцмана. В качестве исходных данных использовали предварительно интерполированные зонные структуры (Зону Бриллюэна расчетной ячейки разбивали таким образом, чтобы число k -точек в неприводимой её части было не меньше 250) для 40-атомных ячеек с общей формулой $Sr_8M_4Mo_4O_{24}$ с параметрами решетки, соответствующими экспериментальным значениям при 1073 К [1-3,19]. Исключение было сделано для Cr-содержащего состава в связи с особенностями его кристаллической и зонной структур; расчеты для этого молибдата проводили также на 80-атомной ячейке $Sr_{16}Cr_8Mo_8O_{48}$ с 3-мя АС дефектами. Непосредственные вычисления величины σ_e осуществляли с учетом вычисленных в четвертом разделе пятой главы концентраций электронов в зоне проводимости. Для устранения влияния параметра времени релаксации итоговые значения электропроводности были отнесены к таковой для $SrMoO_3$. В результате было установлено, что использованные расчетные приближения позволяют адекватно воспроизвести наблюдаемые в эксперименте [20] тенденции в изменении проводимости молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ в ряду $M = Ti \rightarrow M = Ni$ (рисунок 8). Также было показано, что учет влияния АС дефектов критически важен при оценке транспортных свойств оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ с высокой степенью структурного беспорядка.

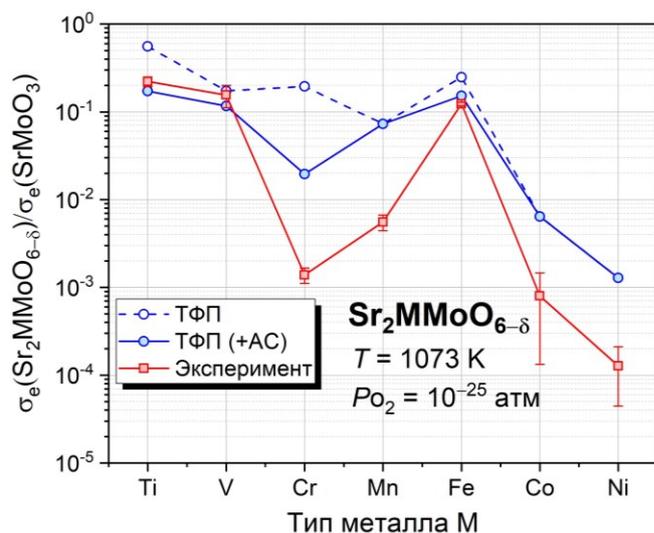


Рисунок 8 – Зависимость относительной проводимости молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ от природы замещающего элемента M (внешние условия, при которых проводили расчет, указаны на рисунке). Выколотые точки соответствуют расчету, не учитывающему влияние АС дефектов. Экспериментальные данные взяты из обзорной работы [20]. Линии приведены для удобства восприятия

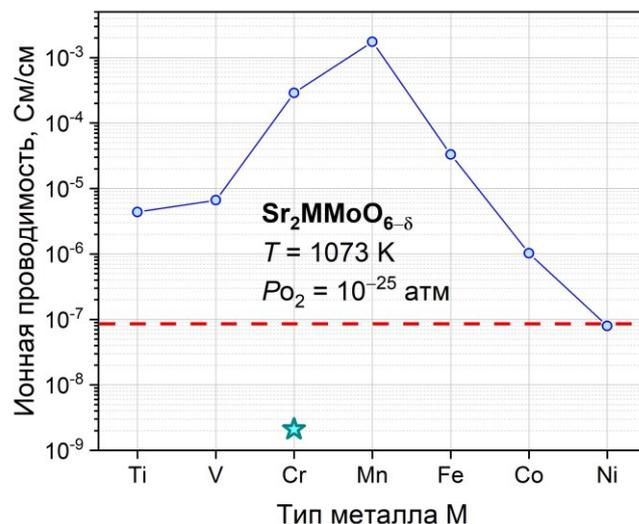


Рисунок 9 – Зависимость ионной проводимости молибдатов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ от природы замещающего элемента M (внешние условия, при которых проводили расчет, указаны на рисунке). Линии приведены для удобства восприятия. Звездообразный символ соответствует величине σ_{ion}^R для $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_{6-\delta}$. Горизонтальный пунктир отвечает численному значению ионной проводимости SrTiO_3 при 1073 К, полученному из эксперимента [21]

Оценка величины ионной проводимости σ_{ion} в исследуемых молибдатах была произведена в рамках вероятностного подхода. Для этого использовались вычисленные методом NEB барьеры анионной миграции, рассчитанные ранее концентрации различных дефектов кислородной подрешетки, а также модельные представления о кристаллической архитектуре двойного перовскита. В результате было показано, что в рассматриваемых материалах можно выделить два принципиальных канала ионной проводимости – “регулярный”, где непосредственный перенос ионов лимитируется барьерами перескока вблизи катионов переходного металла M (величина барьеров в данном случае варьируется от 0.8 эВ для $M = \text{Mn}$ до 1.8 эВ для состава с $M = \text{Cr}$), и “разупорядоченный”, где миграция анионов кислорода лимитирована прыжками около катионов молибдена (в этом случае соответствующие барьеры кратно ниже). Итоговая ионная проводимость σ_{ion} материала может быть вычислена как эффективная смесь “регулярной” (σ_{ion}^R) и “разупорядоченной” (σ_{ion}^{AC}) компонент, где мерой смещения служит мольная доля АС дефектов в решетке:

$$\sigma_{ion} = \frac{1}{2} \operatorname{sech} \left(\frac{\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T} \right) \left(\sigma_{ion}^{AC} \exp \left(\frac{-\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T} \right) + \sigma_{ion}^R \exp \left(\frac{\Delta H_f^0(AC)}{4k_B T} \right) \right). \quad (7)$$

Результаты расчетов величины σ_{ion} для оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni по уравнению (7) при температуре 1073 К и $P_{\text{O}_2} = 10^{-25}$ атм показывают, что наиболее высокими значениями ионной проводимости среди исследуемых соединений обладает состав $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$, что обеспечивается одновременным сочетанием высокой концентрации вакансий и низкими значениями барьеров миграции ионов кислорода (рисунок 9). Кроме того установлено, что присутствие АС дефектов в решетке $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ в больших концентрациях может существенно (на ~5 порядков в случае, когда $M = \text{Cr}$) интенсифицировать явления ионного переноса. В частности, именно благодаря этому обстоятельству молибдат $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$

в идентичных условиях (рисунок 9) более чем на порядок превосходит по величине σ_{ion} простой кубический перовскит $SrTiO_3$ [21].

Шестая глава посвящена рассмотрению потенциальных способов модификации оксидных материалов с общей формулой Sr_2MMoO_6 . На основании проделанного анализа предложены критерии разработки новых молибдатов, а также обоснована перспективность дальнейшего исследования твердого раствора $Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}Mo_{6-\delta}$ в качестве анода СТ ТОТЭ.

В первом разделе шестой главы обсуждаются факторы, способные повлиять на транспортные свойства простого перовскита $SrMoO_3$. Электронная структура и проводимость молибдата $SrMoO_3$ и его допированных производных хорошо изучены и потому $SrMoO_3$ был выбран в качестве тестового объекта для непосредственного сопоставления теоретических результатов с известными экспериментальными данными. В качестве основного метода были использованы первопринципные расчеты зонной структуры в приближении GGA, а также вычисления проводимости методом линеаризованного уравнения Больцмана.

В рамках проведенных расчетов было установлено, что сжатие кристаллической решетки $SrMoO_3$ приводит к росту его проводящих свойств, что непротиворечивым образом интерпретировано как следствие увеличения концентрации свободных электронов в единице объема. Важно отметить, что полученные зависимости согласуются с экспериментом. Также были проделаны вычисления электронной проводимости в ряду твердых растворов $SrMo_{1-x}Ti_xO_3$. В качестве расчетных ячеек использовали 80-атомные псевдокубические сверхячейки состава $Sr_{16}Ti_{16-y}Mo_yO_{48}$, где $y = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$. Показано, что замещение титана молибденом приводит к закономерному росту проводящих свойств в полном соответствии с ранее опубликованными экспериментальными данными [22]. При этом форма зависимости оказывается достаточно сложной для однозначной интерпретации.

Второй раздел шестой главы посвящен влиянию катионного допирования на функциональные свойства полупроводниковых молибдатов со структурой двойного перовскита. Вначале раздела рассмотрена система твердых растворов $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMo_{6-\delta}$, где $x = 0, 0.5$ и 1.0 . При проведении первопринципных расчетов частичное замещение магнием моделировали заменой двух/четырёх атомов никеля в 40-атомной кубической ячейке состава $Sr_8Ni_4Mo_4O_{24}$ на атомы магния; полученные ячейки были отрелаксированы с учетом действующих на ионы сил. Кислородные вакансии и АС дефекты моделировали аналогично ранее рассмотренным случаям незамещенных молибдатов $Sr_2MMo_{6-\delta}$. В результате было показано, что введение магния приводит к незначительным вариациям ширины запрещенной зоны относительно соответствующей величины для недопированного состава Sr_2NiMoO_6 . При этом 50 % замещение никеля на магний способствует ~10 % снижению энтальпии образования вакансий в регулярной катионной координации. Данный вывод также подтвержден экспериментально: кулонометрические эксперименты показали, что сложный оксид $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}Mo_{6-\delta}$ в идентичных внешних условиях обладает большими значениями δ , чем $Sr_2NiMo_{6-\delta}$. При этом рассматриваемый твердый раствор, как и исходный состав, обладает высокими значениями параметра $\Delta H_f^{(AC)}$, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа дифракционных данных для синтезированного $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}Mo_{6-\delta}$.

Определенный интерес при изучении никель-содержащих молибдатов первопринципными методами возникает при оценке влияния кислородных вакансий на их зонную структуру. Так, на примере состава $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}Mo_{6-\delta}$ показано, что при образовании соответствующих дефектов вблизи катионов магния и молибдена происходит простое донорное допирование электронами зоны проводимости оксида (рисунок 10). В противоположность этому, при

введении вакансии, координированной никелем и молибденом, формируются локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, а также внутри запрещенной щели (рисунок 10).

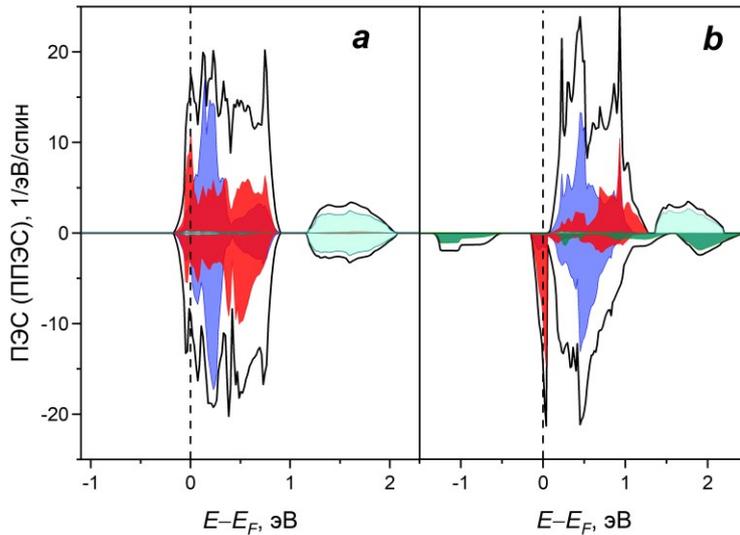


Рисунок 10 – Полные, ПЭС, (линии) и парциальные, ППЭС, (закрашенные области) плотности электронных состояний для $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{5.75}$ с дефектами Mg-V-O-Mo (a) и Ni-V-O-Mo (b). Красным показаны t_{2g} состояния молибдена вблизи вакансии, синим – t_{2g} состояния молибдена вдали от кислородной 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

При этом уровень Ферми попадает в узкий пик t_{2g} состояний ближайшего к вакансии атома молибдена, на котором также появляется дополнительный магнитный момент $\sim 0.35 \mu_B$. Наличие данной особенности свидетельствует о том, что восстановление приводит к переходу собственного полупроводника $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ с широкой запрещенной зоной в сильно легированный вырожденный полупроводник $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_{6-\delta}$ с поляронным типом переноса. Кроме того, малая ширина ($\sim 0,1$ эВ) вакансионного пика свидетельствует о сильном влиянии случайных АС дефектов на локализацию электронных состояний в примесной зоне. Полученный результат объясняет известный факт термоактивированной высокотемпературной проводимости оксидов в системе $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ в атмосфере водорода [22]. Интересно, что появление вакансий Ni-V-O-Mo в решетке вызывает расщепление электронных e_g состояний катионов никеля (рисунок 10). Тем не менее, возникающие таким образом электронные уровни в запрещенной щели также носят локальный характер. В частности, из приведенных на рисунке 10(b) данных видно, что энергетическая зона удаленных от дефекта атомов никеля полностью совпадает с соответствующим спектром плотности состояний для бездефектной решетки. Следовательно, в условиях когда $0 < \delta \ll 1$ влияние возбужденных состояний никеля на проводимость оксидов серии $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ можно не учитывать.

Во второй части раздела рассмотрены твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$, где $A = \text{Ca}, \text{Ba}$, а $y = 0.5$. Теоретическое моделирование данных соединений осуществляли замещением двух атомов стронция в 40-атомной ячейке кубического двойного перовскита с общей формулой $\text{Sr}_8\text{Mn}_4\text{Mo}_4\text{O}_{24}$ на атомы кальция или бария таким образом, чтобы ионы допантов находились максимально далеко друг от друга. Далее, производилась процедура структурной релаксации, а также вычисление энтальпий образования различных дефектов. В итоге было показано, что введение кальция/бария приводит к ~ 1 % сжатию/расширению решетки, соответственно. При этом зонная структура получаемых кальций-содержащих твердых растворов почти не меняется, тогда как в $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnMoO}_6$ ширина запрещенной щели увеличивается на ~ 0.2 эВ относительно исходного состава. Кроме того, энергетические характеристики процессов дефектообразования претерпевают существенные вариации при допировании $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$. Так, для оксида $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnMoO}_{6-\delta}$ рассчитанная величина $\Delta H_f^0(V_{\text{O}(\text{Mn-Mn})})$ составляет 2.11 эВ, а

для Ва-замещенного молибдата аналогичная величина равна уже 3.41 эВ. Таким образом, размер допантов для рассматриваемых соединений оказывается ключевым с точки зрения их функциональных свойств.

Результаты расчета концентраций свободных электронов N_e (рисунок 11) в оксидах $Sr_{2-y}A_yMnMoO_{6-\delta}$ по модели I показывают, что в зависимости от природы допанта общее количество электронов проводимости может как увеличиваться, так и снижаться. В случае твердых растворов $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ наблюдается иная ситуация: согласно выполненным в рамках модели II расчетам, введение магния способствует росту параметра N_e (см. рисунок 11).

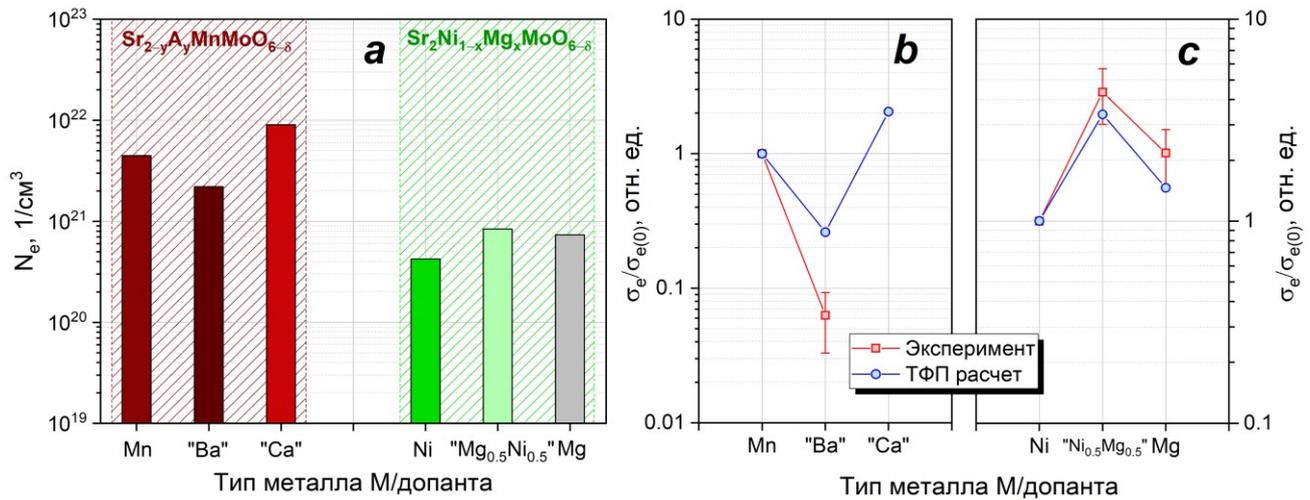


Рисунок 11 – Объемные концентрации донорных электронов N_e в твердых растворах $Sr_{2-y}A_yMnMoO_{6-\delta}$ ($y = 0, 0.5$) и $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.5$) (a). Вариации величины $\sigma_e/\sigma_{e(0)}$ оксидов $Sr_{2-y}A_yMnMoO_{6-\delta}$ (b) и $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_{6-\delta}$ (c) при допировании, соответственно. Все расчеты были выполнены при температуре $T = 1073$ К и парциальном давлении кислорода в газовой фазе $P_{O_2} = 10^{-25}$ атм. Экспериментальные данные взяты из работ [23] и [24]

При этом результирующие изменения высокотемпературной электронной проводимости σ_e для обеих рассматриваемых систем, вычисленные относительно реперных значений $\sigma_{e(0)}$, характерных для незамещенных молибдатов, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом [23,24].

В третьем разделе шестой главы сформулирован ряд положений, которые следует учитывать при планировании целенаправленной модификации химического состава молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита:

- Явления электронного переноса в $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ обусловлены исключительно t_{2g} орбиталями молибдена, формирующими зону проводимости. Энергетические уровни атомов переходных элементов М могут способствовать сдвигу уровня Ферми вглубь валентной зоны, открывая запрещенную щель в зонной структуре молибдатов. Для некоторых соединений образование вакансий может приводить к выраженной локализации носителей заряда;
- Кислород-ионная проводимость в $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ возникает благодаря относительно низкому барьеру миграции и высокой концентрации кислородных дефектов. Оптимальное соотношение этих параметров достигается для случая, когда $M = Mn$;
- Катионный беспорядок в решетке исследуемых соединений приводит к снижению электронной проводимости, но при этом улучшает параметры кислород-ионного переноса;
- Сжатие решетки способствует интенсификации явлений электропереноса как для полупроводниковых, так и для металлоподобных молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$;

- Термодинамическая стабильность оксидов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ зависит от природы элемента М. При создании анодов СТ ТОТЭ необходимо в первую очередь учитывать этот фактор;
- Допирование кристаллов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ является целесообразным только по А- и В-подрешетке (в позиции металла М). Изменение концентрации молибдена приводит к существенным структурным искажениям и ухудшению электронной проводимости.

С учетом приведенных выше соображений был предложен электродный материал для СТ ТОТЭ со структурой двойного перовскита и общей химической формулой $Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$. Перспективность его дальнейшего изучения была обоснована с помощью метода ТФП. Данный оксид был смоделирован заменой двух атомов марганца на атомы железа в 40-атомной ячейке $Sr_8Mn_4Mo_4O_{24}$. Далее, была проведена структурная оптимизация полученной ячейки, вычислены плотности электронных состояний, определены энтальпии образования различных дефектов, а также барьеры ионной миграции; на основании полученных данных в рамках модели I были рассчитаны кислородная нестехиометрия оксида $Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$, а также его электронная и ионная проводимости в восстановительных условиях при 1073 К. Было показано, что рассматриваемый материал, благодаря наличию узких пиков t_{2g} состояний железа в глубине валентной зоны, является металлическим – уровень Ферми в нём находится на склоне молибденовой зоны с угловой симметрией t_{2g} . При этом для данного твердого раствора характерны относительно низкие значения барьера миграции вблизи катионов марганца (~0.95 эВ); около ионов железа указанный параметр на ~0.2 эВ выше. В результате, при относительно высоких показателях электронной проводимости (всего в ~2 раза меньше) двойной перовскит $Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$ обладает практически на порядок большими значениями ионной проводимости в сравнении с ранее применявшимся в реальных устройствах анодным материалом $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Таким образом, на примере марганец-содержащего твердого раствора показана перспективность предложенной методологии модификации свойств сложнооксидных молибдатов с общей формулой $Sr_2MMoO_{6-\delta}$.

Основные результаты и выводы

1. Рассчитаны наиболее стабильные кристаллические, магнитные и электронные структуры бездефектных оксидов Sr_2MMoO_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 $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ 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 $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ 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 $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ сопровождается усилением эффектов локализации носителей заряда;
4. Экспериментально определены $P_{O_2} - T - \delta$ диаграммы и границы термодинамической стабильности молибдатов $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$, $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$, $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$ и $Sr_2Ni_{0.5}Mg_{0.5}MoO_{6-\delta}$. 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 δ 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 $\text{M} = \text{Ti} \rightarrow \text{M} = \text{Ni}$ 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 работ, опубликованных автором по теме диссертации

По материалам работы опубликованы 5 статей и 6 тезисов докладов на конференциях.

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.] // Sol. St. Ion. – 2018. – Vol. 323. – P. 1–4.
2. Crystal structure and cation ordering in novel perovskite type oxides $\text{PrBaCoTa}(\text{Nb})\text{O}_{6-\delta}$ / **B. V. Politov**, S. N. Marshenya, M. O. Kalinkin [et al.] // J. Alloys Compd. – 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.] // Sol. St. Ion. – 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.] // J. Alloys Compd. – 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 $M = \text{Mn, Co, and Ni}$ / K. S. Tolstov, **B. V. Politov**, V. P. Zhukov [et al.] // *Mat. Let.* – 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.

Список цитируемой литературы

1. Graves, C. Molybdate based ceramic negative-electrode materials for solid oxide cells / C. Graves, B. R. Sudireddy, M. Mogensen // *ECS Trans.* – 2010. – Vol. 28, № 11. – P. 173.
2. 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.] // *Chem. Mater.* – 2012. – Vol. 24, № 14. – P. 2764–2774.
3. Magnetoresistance in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ / A. Arulraj, K. Ramesha, J. Gopalakrishnan, C. N. R. Rao // *J. Sol. St. Chem.* – 2000. – Vol. 155, № 1. – P. 233–237.
4. 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.] // *PCCP.* – 2018. - Vol. 20. - P. 20108-20116.
5. Behaviour of polyhedra in $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ at high pressure and temperature / C. L. Bull, C. J. Ridley, N. P. Funnell, K. S. Knight // *J. Sol. St. Chem.* – 2020. – Vol. 290. – P. 121474.
6. Electronic, magnetic and structural properties of A_2VMoO_6 perovskites ($A = \text{Ca, Sr}$) / P. Karen, A. R. Moodenbaugh, J. Goldberger // *J. Sol. St. Chem.* – 2006. – Vol. 179, № 7. – P. 2120–2125.

7. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada [et al.] // *Nat.* – 1998. – Vol. 395, № 6703. – P. 677–680.
8. Brixner, L. H. X-ray study and electrical properties of system $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MoO}_3$ / L. H. Brixner // *J. Inorg. Nuc. Chem.* – 1960. – Vol. 14, № 3–4. – P. 225–230.
9. Electronic structure of double-perovskite transition-metal oxides / Y. Moritomo, S. Xu, A. Machida [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61, № 12. – P. R7827.
10. Effect of samarium (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.] // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 725. – P. 1123–1129.
11. Crystal and magnetic structure of the complex oxides $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$, Sr_2MnWO_6 and Ca_2MnWO_6 : a neutron diffraction study / A. Munoz, J. A. Alonso, M. T. Casais [et al.] // *J. Phys. Cond. Mat.* – 2002. – Vol. 14, № 38. – P. 8817.
12. 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.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66, № 10. – P. 104415.
13. Magnetic and magnetotransport properties of the ordered perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / B. Garcia-Landa, C. Ritter, M. R. Ibarra [et al.] // *Sol. St. Com.* – 1999. – Vol. 110, № 8. – P. 435–438.
14. 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 // *Phys. Sol. St.* – 2018. – Vol. 60, № 1. – P. 39–49.
15. Zheng, K. Physicochemical properties of rock salt-type ordered Sr_2MMoO_6 (M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites / K. Zheng, K. Świerczek // *J. Eu. Cer. Soc.* – 2014. – Vol. 34, № 16. – P. 4273–4284.
16. Role of cation disorder in carrier localization and density of states in ZnGeN_2 / J. J. Cordell, G. J. Tucker, A. C. Tamboli, S. Lany // arXiv preprint arXiv:2109.05062. – 2021.
17. Vasala, S. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: a review / S. Vasala, M. Karppinen // *Prog. Sol. St. Chem.* – 2015. – Vol. 43, № 1-2. – P. 1–36.
18. Rogers, D. Einstein's other theory: the Planck-Bose-Einstein theory of heat capacity / D. Rogers. – Princeton University Press, 2005. – 181 p.
19. Undoped Sr_2MMoO_6 Double Perovskite Molybdates (M= Ni, Mg, Fe) as Promising Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / L. Skutina, E. Filonova, D. Medvedev, A. Maignan // *Mat.* – 2021. – Vol. 14, № 7. – P. 1715.
20. 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.] // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113, № 24. – P. 243506.
21. 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.] // *Sep. Purif. Tech.* – 2015. – Vol. 147. – P. 414–421.
22. 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 // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1960. – Vol. 15, №. 3-4. – P. 356–358.
23. 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.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118, № 33. – P. 18853–18860.
24. 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 // *Func. Mat. Lett.* – 2016. – Vol. 9, № 04. – P. 1641002.