

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОН-ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\delta}$

Константинова Е.И., Леонидов И.А., Марков А.А., Кожевников В.Л.

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская 91,
e-mail: katrine@ihim.uran.ru*

Оксиды переходных металлов являются одними из лучших термоэлектрических материалов из-за их стабильности и экологической безопасности. Манганиты $\text{AMnO}_{3-\delta}$ ($A = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) с перовскитоподобной структурой обладают большими значениями термоэдс и считаются перспективными материалами для термоэлектрических генераторов, работающих на воздухе при повышенных температурах. Увеличение содержания стронция понижает теплопроводность и тем самым повышает термоэлектрическую эффективность этих соединений¹.

В работе представлены результаты исследования свойств новых манганитов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что введение ванадия способствует стабилизации перовскитоподобной структуры при больших содержаниях стронция. Определены концентрационные границы существования различных структурных модификаций исследуемых соединений. Измерения электропроводности (σ) и термоэдс (S) показывают, что образование ионов Mn^{3+} , вызванное введением ионов V^{5+} и кислородной нестехиометрией δ , увеличивает электропроводность при сохранении высокой термоэдс. Установлен прыжковый механизм переноса электронов. Увеличение абсолютных значений S и σT с ростом температуры объясняется в рамках модели² активационного характера движения электронов с учетом уменьшения концентрации ионов Mn^{3+} при их диспропорционировании: $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$. В результате статистико-термодинамического анализа определены константы равновесия и значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, позволившие рассчитать концентрации ионов марганца и подвижность электронов.

Литература

1. Okuda T., Fujii Y. J. Applied Physics, 2010, 108, 103702.
2. Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeeve M.V., Chukin A.V., Kozhevnikov V.L., J.Solid State Electrochemistry, 2017, 21, 2099.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-73-00190.