



На правах рукописи
УДК 54-165:537.621:541.18.02

Жарикова Эмилия
Владимировна

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ d -ЭЛЕМЕНТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХА-
РАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНО-
ВЕ ДОПИРОВАННЫХ ГАЛЛАТОВ ЛАНТАНА.

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

11 НОЯ 2010

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Федерального государственного образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Санкт-Петербургский Государственный
Университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Чежина Наталья Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пак Вячеслав Николаевич

доктор физ.-мат. наук, профессор
Семенов Валентин Георгиевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет

Защита состоится 18 ноября 2010 года в 15 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.232.41 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном Университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Замечания и отзывы по данной работе в одном экземпляре, заверенные печатью организации, просим отправлять в адрес Диссертационного совета.

Автореферат разослан «1» *Октябрь* 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,



М. Д. Бальмаков

Актуальность темы. Галлаты лантана, допированные стронцием и переходными элементами ($\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$, где М-переходный элемент), широко изучаются благодаря их уникальным электрофизическим свойствам, а именно, электронно-ионной проводимости. Такие системы имеют огромное значение для водородной энергетики и находят свое применение в твердооксидных топливных элементах (SOFC) в качестве электролитов и катодов. Причем для электролитов и катодов соотношение ионной и электронной проводимости должно быть разным. Для успешной работы ячейки в электролите необходима максимальная ионная и минимальная электронная проводимость, в катодах же оба типа проводимости играют важную роль. Большое число работ посвящено поиску наилучших составов, показывающих оптимальное соотношение электронной и ионной проводимости, но, до сих пор до конца не ясна природа электронной проводимости в этих системах, причины изменений электрофизических свойств не обсуждаются. Констатируется, что одни элементы (Co, Fe) при допировании ими галлата лантана, содержащего стронций, увеличивают проводимость, а другие (Cr) уменьшают. Причины селективного влияния элементов на проводимость, к сожалению, не обсуждаются. Очевидно, следует выяснить, в каких валентных состояниях оказываются $3d$ -элементы и как они взаимодействуют между собой. Поэтому необходимо систематическое исследование галлатов лантана, для определения влияния природы $3d$ -элемента на электрофизические свойства, а также роли стронция, вводимого в позиции лантана. Поскольку галлаты лантана, допированные стронцием и переходным элементом, представляют собой разбавленные твердые растворы изоморфного замещения, то именно метод статической магнитной восприимчивости может дать ответ на вопрос о состоянии атомов переходного элемента и о межатомных взаимодействиях в структуре.

Цель работы. Выяснить состояния атомов переходных элементов в галлате лантана и галлате лантана, допированном дополнительно стронцием в соотношении $\text{M} : \text{Sr} = 5 : 1$; установить причины стабилизации структуры при гетеровалентном легировании; определить роль природы переходного

элемента в реализации различных типов проводимости. Задачи работы включали синтез и всестороннюю характеризацию твердых растворов галлатов лантана, допированных переходными элементами ($\text{LaM}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$), а также стронцием и переходными элементами ($\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$) и исследование их магнитных и электрических свойств.

Научная новизна: На основании полученных экспериментальных данных и расчета магнитных характеристик была выяснена причина стабилизации структуры галлата лантана при допировании Sr и *d*-элементом, предложена схема возникновения электронной проводимости, и выяснено влияние природы переходного элемента на величины проводимости.

Практическая значимость. Предложены теоретические основы для выбора составов для катодов и электролитов твердооксидных топливных элементов.

Основные положения, выносимые на защиту.

- 1) введение стронция приводит к усилению кластеризации атомов парамагнетика без окисления атомов переходного элемента.
- 2) стабилизация структуры перовскита происходит за счет образования кластеров, включающих *d*-элементы, Sr и вакансию в кислородной подрешетке.
- 3) электронная проводимость в растворах возникает за счет близости уровня e_g *d*-элемента к зоне проводимости LaGaO_3 .

Апробация работы. Результаты работы доложены на 8-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-2005 (п. Лоо, 2005); Всероссийской конференции; «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2007, 2010); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2008); Международной конференции «Основные тенденции развития химии в XXI веке» (г. Санкт-Петербург, 2009); Международной научной конференции «Ломоносов 2009» (г. Москва 2009, 2010);

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 6 статей и 5 материалов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка литературы; изложена на 176 страницах, содержит 86 рисунков и 32 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 110 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель работы, определена ее новизна и научная значимость.

В первой главе кратко изложен принцип работы твердооксидной топливной ячейки, приводятся литературные данные о веществах, используемых в качестве катодов и электролитов, изложены принципы выбора наилучших составов. Проведенный анализ литературных данных показал, что до сих пор не ясна природа проводимости галлатов лантана, причина стабилизации структуры перовскита, а также не ясно влияние природы переходного элемента на величины проводимости. Сформулированы основные задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию используемой методики синтеза твердых растворов и их характеризации. Синтез твердых растворов осуществлялся керамическим методом. Равновесность полученных образцов контролировалась с помощью рентгенофазового анализа и измерения магнитной восприимчивости в зависимости от времени прокаливания и состава газовой фазы. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны параметры элементарных ячеек растворителя и твердых растворов. Определение содержания атомов переходного элемента и стронция осуществлялось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, а также, где было возможно, методом атомной абсорбции и фотометрии. Для всех полученных растворов была измерена магнитная восприимчивость по методу Фарадея при 16 фиксированных значениях температуры в диапазоне 77—400 К. Погрешность относительных измерений составляла 1 %. Исследованы спектры ЭПР при комнатной температуре для всех систем. Измерена электропроводность двухэлектродным методом и методом импедансной спектроскопии в интервале температур 300—1000 К.

Третья глава посвящена методикам расчета магнитных характеристик. Проводилась экстраполяция магнитных характеристик на бесконечное разбавление для определения состояния одиночных атомов. Для кобальта и никеля рассмотрен метод расчета спинового равновесия. Приводится подробное описание модели разбавленного твердого раствора. Для расчета восприимчивости кластеров была использована модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека.[1] Приводится подробное ее описание, рассматривается ее применение для расчета доли различных агрегатов и определения обменных параметров.

Четвертая глава посвящена анализу экспериментальных данных для каждой из исследованных систем.

По результатам измерения магнитной восприимчивости твердых растворов рассчитаны значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, отнесенные к 1 молю атомов парамагнетика, а также эффективный магнитный момент. Обращает на себя внимание тот факт, что изотермы магнитной восприимчивости принципиально отличаются для систем, содержащих и не содержащих стронций — либо по величине $\chi_M^{\text{пара}}$, либо по характеру (Рис. 1). Учитывая, что в самом концентрированном растворе только 2 атома стронция приходится на 98 атомов лантана, это обстоятельство является решающим для суждения о причинах стабилизации структуры. Экстраполяция $\chi_M^{\text{пара}}$ и $\mu_{\text{эф}}$ для всех 16 значений температур указывает на трехвалентное состояние хрома, кобальта и никеля. На основании концентрационных и температурных зависимостей магнитных характеристик рассчитаны доли кластеров различного размера и величины обменных параметров.

4.1. $\text{LaCr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$

Изотермы парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости $\chi_{\text{Cr}}^{\text{пара}}$ для систем $\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ при $x > 0,02$ практически совпадают, что указывает на то, что хром в твердых растворах находится в одинаковом валентном состоянии (Рис. 1А).

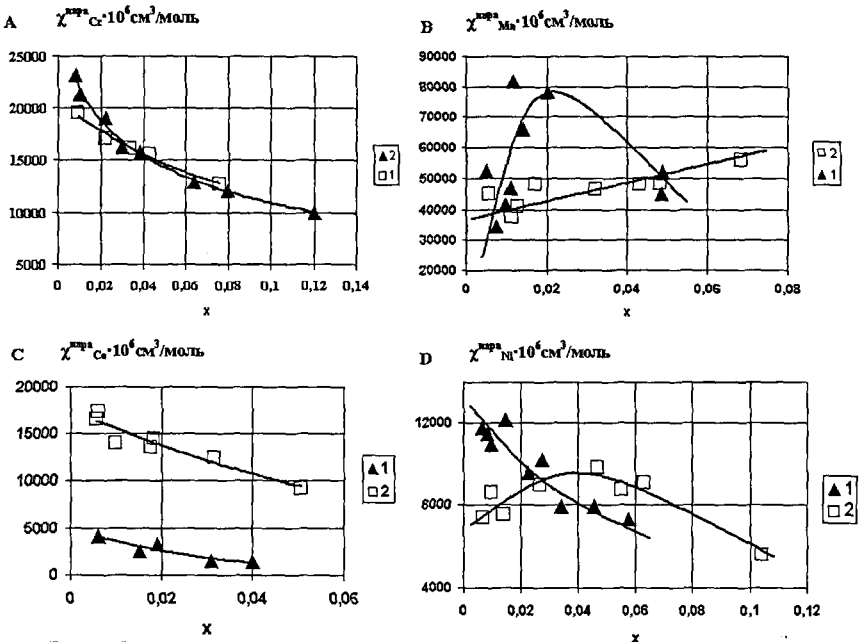


Рис. 1. Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на моль атомов d-элемента $\chi_{\text{пара}}^{\text{пара}}$ от его концентрации в твердых растворах: А — Cr; В — Mn; С — Co; D — Ni; 1 — $\text{LaM}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$, 2 — $\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{M}_x\text{Ga}_1\text{O}_3$ при $T = 120 \text{ K}$.

$\mu_{\text{эф}}^{\chi \rightarrow 0}$ увеличивается по мере роста температуры для $\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ от 4,53 до 5,08 МБ, что указывает на отсутствие полной дезагрегации атомов хрома, в отличие от системы не содержащей стронций. Расчет магнитных характеристик в предположении, что при соотношении Cr : Sr = 2 : 1, согласно данным работы [2] все атомы хрома находятся в пределах агрегатов, показал, что на бесконечном разбавлении в наших твердых растворах ($\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$) наряду с одиночными атомами хрома остается примерно 20 % таких агрегатов. Расчет по всему концентрационному ряду (Рис. 2) показал, что в галлатах, допированных хромом и стронцием, также как и в случае отсутствия стронция наряду с мономерами Cr^{III} происходит образование антиферро-магнитных димеров $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{Cr}^{\text{III}}$ ($J = -12 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, можно считать доказанным, что при гетеровалентном легировании не проис-

ходит окисления атомов хрома, что косвенно подтверждается спектрами

ЭПР, на которых видна одна линия с $g = 1.97$ соответствующая Cr(III).

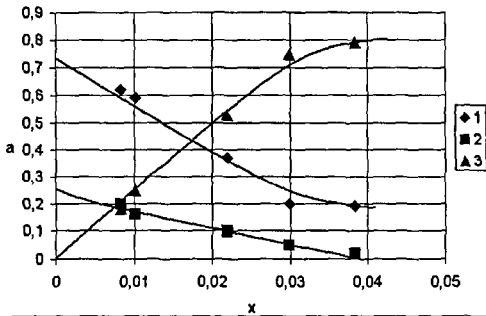


Рис. 2. Зависимость доли агрегатов от концентрации хрома в твердых растворах

$La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Cr_xGa_{1-x}O_3$ (1 — доля мономеров Cr^{III} , 2 — доля димеров $Cr^{III}-Cr^{III}$, 3 — доля агрегатов с ферромагнитным обменом).

4.2. $LaMn_xGa_{1-x}O_3$ и $La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Mn_xGa_{1-x}O_3$

Экстраполяция значений $\chi_{Mn}^{пара}$ (Рис. 1) и $\mu_{эф}$ на бесконечное разбавление твердых растворов $LaMn_xGa_{1-x}O_3$ и $La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Mn_xGa_{1-x}O_3$ ($x \rightarrow 0$) дает значения $\mu_{эф} \sim 4,9$ [Mn(III)] и $\mu_{эф} \sim 6,14$ МБ соответственно. Значение $\mu_{эф}$ для системы, содержащей Sr отвечает наличию при $x = 0$ всего ~14 % мономеров Mn^{III} и ~86 % димеров, очевидно, $Mn^{II}-Mn^{IV}$ ($\mu_{эф} = 6,32$ МБ, при $J > 100$ см⁻¹). $\mu_{эф} \sim 8,49$ МБ в области максимума на изотермах $LaMn_xGa_{1-x}O_3$ близко к $\mu_{эф}$ для ферромагнитного тетрамера $Mn^{II}-Mn^{IV}-Mn^{II}-Mn^{IV}$ (ферромагнитный обмен может осуществляться при диспропорционировании Mn(III)). Дальнейшее снижение магнитного момента с концентрацией указывает на возникновение антиферромагнитных взаимодействий между тетрамерами вдоль оси z.

Расчет магнитных характеристик для системы $LaMn_xGa_{1-x}O_3$ (Рис.3) показал, что, до $x \sim 0,02$, возрастает число тетрамеров с ферромагнитным обменом ($J \geq 40$ см⁻¹) при этом резко уменьшается доля димеров с $J \geq 100$ см⁻¹. С ростом концентрации существенный вклад начинают вносить тетрамеры с антиферромагнитным обменом ($J \leq -30$ см⁻¹).

В случае стронций содержащих твердых растворов расчет показал, что с ростом концентрации количество мономеров и димеров ($J \geq 100$ см⁻¹) плавно убывает, а число тетрамеров возрастает ($J \geq 40$ см⁻¹) (Рис. 3.). Очевидно, что введение стронция в марганец содержащий галлат лантана приводит к

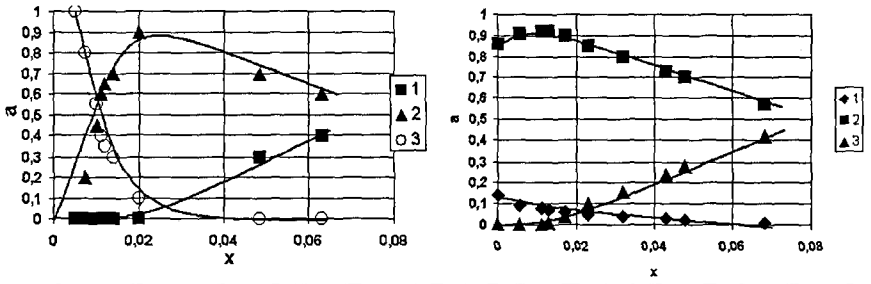


Рис.3. Зависимость доли агрегатов от концентрации марганца в твердых растворах а — $LaMn_xGa_{1-x}O_3$ (1-тетрамеры $J < 0$, 2- тетрамеры $J > 0$, 3- димеры);

б — $La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Mn_xGa_{1-x}O_3$ (1 — мономеры Mn(III), 2- димеры, 3- тетрамеры $J > 0$).

образованию очень прочных кластеров из атомов марганца, не распадающихся даже на бесконечном разбавлении и включающих в себя атомы стронция и вакансию.

В спектрах ЭПР сигналы от Mn(II) и Mn(IV) наблюдаются только для $LaMn_xGa_{1-x}O_3$ при $x < 0,02$, что подтверждает полученные результаты.

4.3. $LaCo_xGa_{1-x}O_3$ и $La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Co_xGa_{1-x}O_3$

При экстраполяции $\chi_{Co}^{пара}$ (Рис.1) и $\mu_{эф}$ на бесконечное разбавление в случае $LaCo_xGa_{1-x}O_3$ $\mu_{эф}$ возрастает от 1,90 до 2,43, значения $\mu_{эф}$ для

$La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Co_xGa_{1-x}O_3$ составляют 3,32-3,87 МБ. Расчет показал, что при $x=0$ в галлате, допированном только кобальтом, лишь 20 % кобальта находятся в состоянии спинового равновесия $^1A_{1g} \leftrightarrow ^5T_{2g}$, а 80% в низкоспиновом состоянии [4]. Для $La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}Co_xGa_{1-x}O_3$ аналогичный расчет показал, что на бесконечном разбавлении ~14 % кобальта находится в спиновом равновесии, ~56 % в состоянии низкоспиновом, а ~30 % в высокоспиновом состоянии. Расчет магнитных характеристик для $LaCo_xGa_{1-x}O_3$ показал отсутствие высокоспиновых димеров (Рис. 4). При допировании стронцием, кобальт с ростом концентрации переходит в высокоспиновое состояние и образует димеры, с обменным параметром равным $\sim 80\text{см}^{-1}$. В спектрах ЭПР исследованных твердых растворов наблюдалась только одна линия с $g = 4.3$, соответствующая высокоспиновому Co^{III} .

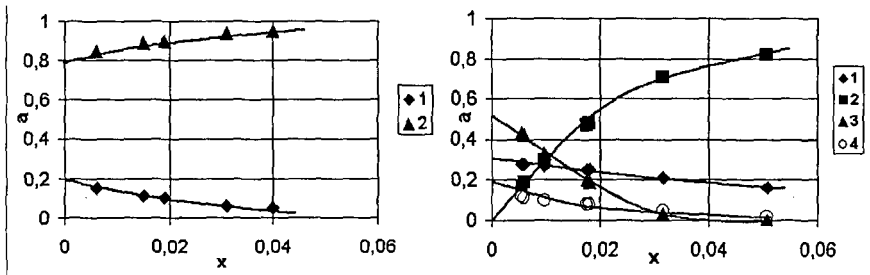


Рис. 4. Зависимость доли кобальта в различных состояниях от концентрации кобальта в твердых растворах: а — $\text{LaCo}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ (1 — Co(III) в спиновом равновесии, 2 — Co(III) в низкоспиновом); б — $\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{Co}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ (1 — Co(III) в высокоспиновом, 2 — димеры, 3 — Co(III) низкоспиновом, 4 — Co(III) в спиновом равновесии).

Таким образом, в случае кобальта так же наблюдается увеличение кластеризации при введении в структуру стронция.

4.4. $\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-0,2x}\text{Sr}_{0,2x}\text{Ni}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$

Экстраполяция изотерм $\chi_{\text{Ni}}^{\text{пара}}$ (Рис.1) на бесконечное разбавление ($x \rightarrow 0$) дает значение $\mu_{\text{эфф}} = 3,4\text{—}3,86$ МБ для $\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$. В спектрах ЭПР наблюдается хорошо разрешаемый сигнал от Ni^{III} низкоспинового с $g = 2,157$, сигнал от $\text{Ni}(\text{II})$ отсутствует. Эти данные указывают на то, что никель на бесконечном разбавлении находится в состоянии спинового равновесия, что подтвердил расчет $\Delta E(\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3) \sim 940 \text{ см}^{-1}$. В галлате, допированном стронцием при $x=0$ часть Ni^{III} остается, как и в чистом LaGaO_3 , в спиновом равновесии, а часть ($\sim 58\%$) в низкоспиновом состоянии. Это очевидно относится к Ni^{III} , который оказывается вблизи Sr.

Расчет обменных взаимодействий для галлата, допированного только никелем показал, что антиферромагнитный обмен осуществляется только за счет образования димеров $1/2\text{—}1/2$ ($J = -20 \text{ см}^{-1}$), а не $3/2\text{—}3/2$ (Рис.6). При допировании стронцием галлата основную роль в обменных взаимодействиях начинают играть ферромагнитные димеры $1/2\text{—}3/2$ с $J = 10 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, и в случае никеля наблюдается увеличение кластеризации при допировании стронцием.

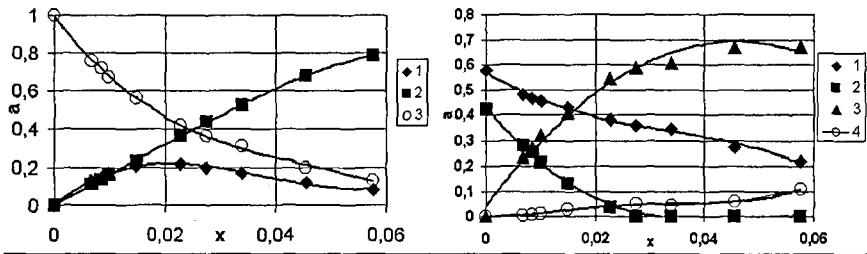


Рис. 6. Зависимость доли димеров от концентрации никеля в твердых растворах: а — $\text{LaNi}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ 1- димеры 1/2-3/2, 2- димеры 1/2-1/2, 3- Ni(III) , б — $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{Ni}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$, 1- Ni(III) нс, 2- Ni(III) в спиновом равновесии, 3- димеры 1/2-3/2, 2, 4- антиферромагнитные димеры.

Проводимость исследуемых твердых растворов с ростом температуры увеличивается даже в области невысоких температур, что свидетельствует о полупроводниковых свойствах образцов. Величины проводимости малы и зависят от содержания переходного элемента. Для галлатов, допированных только переходным элементом, зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры прямолинейна и подчиняется уравнению Аррениуса. На температурных зависимостях для твердых растворов, содержащих стронций, можно выделить два участка в каждом из которых выполняется уравнение Аррениуса. Разные значения энергии активации для двух участков прямых указывают на различный характер (механизм) проводимости (Рис. 7) С ростом температуры все более выраженным становится ионный перенос. Для никель содержащих систем проводимость оказывается достаточно высокой ($\lg \sigma > 0$) при $T > 500$ К.

Для определения природы проводимости в галлате, допированном переходным элементом, в Институте химии твердого тела г. Екатеринбурга был проведен расчет зонной структуры (FLAPW-GGA) галлата лантана и галлата лантана, в котором половина атомов галлия заменена на никель — $\text{LaGa}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$. Показано, что электронная проводимость в растворе возникает за счет того, что зона, образуемая e_g электронами Ni(III) находится в пределах запрещенной зоны чистого галлата лантана. В разбавленных твердых растворах, очевидно, эта зона вырождается в примесный уровень.

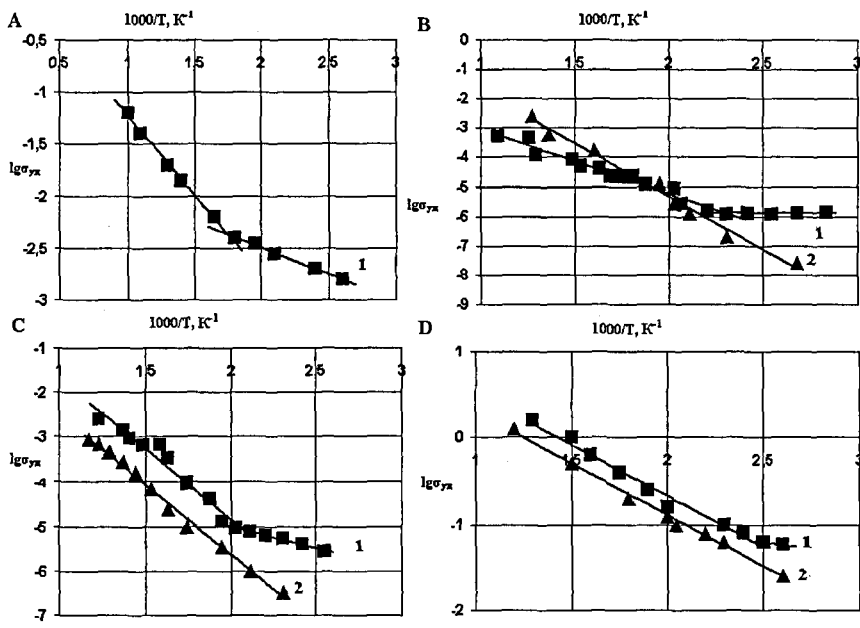


Рис. 7. Температурная зависимость удельной электропроводности

1 — $La_{1-0,2x}Sr_{0,2x}M_xGa_{1-x}O_3$, 2 — $LaM_xGa_{1-x}O_3$ ($M=Cr(A), Mn(B), Co(C), Ni(D)$)

5. Заключение. В этой главе подводится итог исследованию галлатов лантана, допированных стронцием и переходными элементами. Прежде всего, введение стронция приводит к усилению кластеризации, при этом состав кластеров и характер обмена сильно отличается для систем, содержащих стронций, и систем без стронция. Это позволяет утверждать, что стронций участвует в образовании кластеров. При замещении лантана на стронций рядом с ним возникает кислородная вакансия. Два атома d-элемента, судя по всему, оказываются рядом с вакансией и стронцием, образуя «кластер», который и стабилизирует структуру.

Данные расчета зонной структуры галлата лантана, допированного никелем позволяют обобщить их на все исследованные элементы и представить процесс допирования галлата схемой (Рис.8). На рисунке показаны зоны широкоего полупроводника $LaGaO_3$, где-то на уровне запрещенной зоны находится d-уровень переходного металла, который расщепляется в октаэдрическом поле. В галлате лантана хром(III) (t_{2g}^3) образует 3 дырки в валент-

ной зоне галлата лантана, появляется небольшая дырочная проводимость. Кобальт в галлате может быть в двух состояниях.

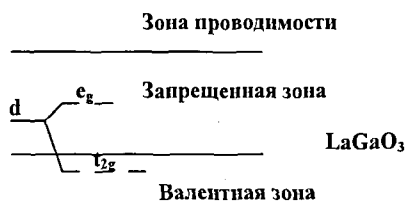


Рис. 7. Схематическое изображение зон галлата лантана и энергетических уровней d элемента.

Низкоспиновый кобальт с конфигурацией t_{2g}^6 -свободных электронов нет. Высокоспиновый кобальт ($t_{2g}^4 e_g^2$) в разбавленных растворах дает незначительный вклад в электронную проводимость. Следовательно, в галлате, допированном Sr и Co, ожидается в основном ионная проводимость, что подтвердилось экспериментом. Никель, так же как и кобальт, в галлате находится в двух состояниях: Ni^{III} низко и высоко спиновый. Один электрон в запрещенной зоне галлата у $Ni(III)nc$ ($t_{2g}^6 e_g^1$) объясняет возникновение электронной проводимости. Весь марганец связан в очень прочные агрегаты, поэтому можно ожидать сравнительно низкую проводимость в галлатах, допированных марганцем. По полученным данным (рис. 7) проводимость галлата без стронция с марганцем оказывается даже выше, чем со стронцием.

На основании полученных данных можно составить следующий ряд увеличения ионной проводимости в стронций содержащих системах: $Mn < Cr < Ni < Co$. Галлаты, допированные никелем, будут лучшими материалами для катодов, что обуславливается наличием как ионной, так и весьма значительной электронной проводимости, а в качестве электролита следует использовать растворы с кобальтом или хромом из-за их значительной ионной проводимости. Иными словами, одним из наиболее существенных факторов, влияющих на электрофизические характеристики допированных галлатов лантана, представляющих собой твердые растворы с изоморфным гетеро-валентным замещением, является кластеризация, затрагивающая обе металлические и кислородную подрешетки.

ВЫВОДЫ

1. Систематическое изучение магнитных свойств допированных галлатов лантана $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ (M — Cr, Mn, Co, Ni) и сравнение с аналогичными системами, не содержащими стронций, показало, что вопреки распространенному мнению, при гетеровалентном легировании стронцием не происходит эквивалентного окисления переходного элемента.
2. Данные о магнитной восприимчивости твердых растворов, полученные в интервале концентраций $0.01 \leq x \leq 0.10$, и расчеты в рамках модели разбавленного раствора и модели ГДВФ показали, что введение стронция приводит к усилению кластеризации атомов парамагнетика, что в случае марганца находит свое отражение в отсутствии полной дезагрегации даже при бесконечном разбавлении.
3. Вид кластеров из атомов парамагнетика и характер обменных взаимодействий в них существенно отличаются для растворов, содержащих и не содержащих стронций, и в значительной мере связаны с природой переходного элемента, его возможными спиновыми состояниями. Все это позволяет утверждать, что в растворах имеют место, кроме кластеров из двух атомов парамагнетика, также кластеры, включающие в себя стронций и, следовательно, связанную с ним вакансию в подрешетке атомов кислорода. Последнее обстоятельство, очевидно и является фактором, стабилизирующим дефектную структуру перовскита.
4. На основании расчета зонной структуры галлата лантана, допированного никелем, было показано, что электронная проводимость в растворе возникает за счет близости уровня e_g у Ni(III) к зоне проводимости LaGaO_3 . Это позволило обобщить данные для всех исследованных элементов и объяснить возникновение как электронной (дырочной), так и ионной проводимости в исследованных системах. Предложенная модель подтверждена данными по измерению электрофизических свойств.
5. На основании полученных результатов можно сказать, что галлаты, допированные никелем, будут лучшими материалами для катодов, что обуслав-

ливается наличием как ионной, так и весьма значительной электронной проводимости, а в качестве электролита следует использовать растворы с кобальтом или хромом из-за их значительной ионной проводимости и существенного «гашения» электронной или дырочной проводимости за счет кластерообразования. Иными словами, одним из наиболее существенных факторов, влияющих на электрофизические характеристики допированных галлатов лантана, является кластеризация, затрагивающая обе металлические и кислородную подрешетки.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. // Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости. — М. — 1980. — 302с.
2. Н. В. Чежина, Д. А. Королев, С. М. Сухаржевский, О. В. Глумов, Влияние концентрации стронция на межатомные взаимодействия и проводимость в галлатах лантана, допированных стронцием и хромом//ЖОХ. 2010. Т80., Вып.5., С 745—749.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Чежина Н.В., Золотухина Н.В., Бодрицкая Э.В. Магнитное разбавление в системе $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ — LaGaO_3 . // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып.8. — С.1233.
2. Э. В. Бодрицкая, Н. В. Чежина, Л. П. Коробейникова Физико-химические характеристики галлатов лантана, допированных стронцием и никелем.// Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 4. 2007. — С.125—129.
3. Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А. Магнитное разбавление в системе $\text{La}(\text{Sr})\text{NiO}_3$ — LaGaO_3 . // ЖОХ. 2008. Т.78, Вып.6. — С.899.
4. Чежина Н.В., Бодрицкая Э.В., Жук Н.А., Банников В.В., Ивановский А.Л. Электронное строение и магнитные свойства перовскита LaGaO_3 , допированного никелем.// ФТТ. 2008. Т.50. Вып. 11. — С.2032.

- 16
- 39
5. Кожина И. И., Бодрицкая Э. В., Чежина Н. В. Синтез и исследование структуры электронно-ионных проводников на основе галлата лантана.// Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 4. 2008. — С.125.
 6. Чежина Н.В., Жарикова Э.В. Магнитное разбавление в системе $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3 - \text{LaGaO}_3$.// ЖОХ. 2010. Т.80. Вып.2. — С.181.
 7. Чежина Н. В., Федорова А. В., Бодрицкая М. В. Влияние состава диамагнитной подрешетки на состояние парамагнитных атомов и обменные взаимодействия в перовскитах.// Междун. симпозиум ODPO-10 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону. Сентябрь 2007. С. 156—158.
 8. Бодрицкая Э. В., Чежина Н. В. Состояние атомов 3-d элементов и обменные взаимодействия в электронно-ионных проводниках на основе галлатов лантана.// Химия твердого тела и функциональные материалы // г. Екатеринбург 20—24 октября, 2008. С. 388.
 9. Жарикова Э. В., Чежина Н. В., Сидорова Н. Ю. Особенности электронного строения электронно-ионных проводников на основе галлатов лантана.// Основные тенденции развития химии в начале XXI века Междун. конференция г. Санкт- Петербург, 21—24 апреля, 2009 г., СПбГУ, С.151.
 10. Жарикова Э. В., Чежина Н. В., Сидорова Н. Ю. Нанокластеры из переходных элементов в электронно-ионных проводниках на основе галлата лантана.//Ломоносов 2009// г. Москва 13—18 апреля — 2009 — МГУ, С. 36.
 11. Жарикова Э. В. Влияние природы d-элемента на физико-химические характеристики электронно-ионных проводников на основе допированных галлатов лантана.//Ломоносов 2010// Москва 12—15 апреля — 2010 — МГУ, С. 24.

Подписано к печати 28.09.2010.

Формат бумаги 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,00. Тираж 100 экз. Заказ 4928.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии Химического факультета СПбГУ.
192504, Санкт-Петербург, Петродавское, Университетский пр. 26