

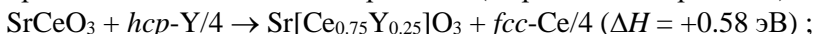
МЕХАНИЗМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ИТТРИЕМ В А- И В-ПОДРЕШЕТКАХ ЦЕРАТА СТРОНЦИЯ: АБ ИНИТИО МОДЕЛИРОВАНИЕ

Банников В.В., Шишкин Р.А.

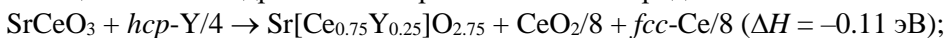
Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Важным преимуществом, выделяющим церат стронция в ряду перовскитоподобных оксидов, является его фазовая стабильность в широком диапазоне температур (вплоть до 1300 °С), что позволяет рассматривать составы на его основе, в частности, как перспективные материалы для термобарьерных покрытий (ТБП). Допирование SrCeO₃ иттрием обычно рассматривается как способ повышения ионной проводимости состава. Кроме того, Y-замещенный SrCeO₃ может рассматриваться как базовая фаза для создания высокоэнтропийных оксидов, характеризующихся низкой теплопроводностью, – одно из важнейших требований к материалам для ТБП. При этом под Y-замещенным SrCeO₃ обычно подразумеваются составы вида SrCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} (x~0.1-0.2), т.е. предполагается замещение только в В-подрешетке. Основываясь на результатах выполненных *ab initio* расчетов электронного строения (метод FLAPW-GGA, Wien2k software), мы рассмотрели различные механизмы замещения иттрием в SrCeO₃, а также выполнили оценки энергий соответствующих формальных реакций замещения:

1) Простое замещение по В-подрешетке (дырочное допирование):



2) Замещение по В-подрешетке с образованием кислородной вакансии:

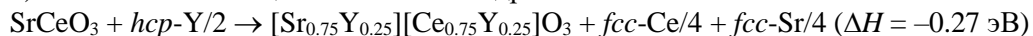


(частично заполненная зона вакансионно-индуцированных состояний опустошается за счет дырочного допирования иттрием по В-подрешетке);

3) Простое замещение по А-подрешетке (электронное допирование):



4) Совместное замещение по А- и В-подрешеткам:



(иттрий внедряется как в А-, так и в В-подрешетку, выполняя роль и электронного, и дырочного допанта, соответственно, “сам себя компенсирует”).

Таким образом, как простое замещение иттрием по А-подрешетке SrCeO₃, так и совместное по А- и В-подрешеткам энергетически более выгодны, чем замещение по В-подрешетке. Последнему благоприятствует сопутствующее образование кислородных вакансий (сравним ΔH реакций 1 и 2), однако и в этом случае энергия реакции замещения выше, чем в реакциях с замещением по А-подрешетке. С другой стороны, реакции замещения по А-подрешетке приводят к появлению в системе стронция, поэтому реакция 2 может пойти по иному пути:



характеризуясь более низким значением ΔH = -0.17 эВ. Можно ожидать, что при избытке иттрия в системе предпочтительным механизмом реакции окажется совместное замещение по А- и В-подрешеткам.