

Механизм дырочного допирования и электрохимическое поведение манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

© Фетисов^{1*} Вадим Борисович, Кожина^{2*+} Галина Анатольевна,
Ермаков¹ Александр Николаевич, Эстемирова²⁺ Светлана Хусаиновна,
Фетисов² Андрей Вадимович и Пастухов³ Эдуард Андреевич

¹ Уральский государственный экономический университет. Ул. 8-е Марта, 62.
г. Екатеринбург, 620144. Россия.

² Лаборатория статистики и кинетики процессов; ³ Лаборатория физической химии металлургических расплавов. Институт металлургии УрО РАН. Ул. Амундсена, 101. г. Екатеринбург, 620016. Россия.
Тел.: (343) 232-91-19. E-mail: gakozhina@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: манганиты редкоземельных элементов, дырочное допирование, циклическая вольтамперометрия, угольно-пастовый электрод.

Аннотация

Методом вольтамперометрии с использованием угольно-пастового электроактивного электрода исследовали влияние механизма дырочного допирования на электрохимическое поведение манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) с максимальной степенью нестехиометрии по кислороду ($\delta = \delta_{\max}$). В промежутке между составами $0.1 < x < 0.12$ происходит структурное фазовое превращение орто-ромбо; здесь же осуществляется смена механизма от преимущественно вакансионного к преимущественно концентрационному образованию дырок, локализованных на ионах Mn^{IV} . Установлено, что механизм (число, природа и последовательность стадий) катодного восстановления оксидов не зависит от природы дырочного допирования. В то же время в области фазового превращения происходит резкое изменение характера концентрационных зависимостей скоростей электрохимических реакций. В области доминирования вакансионного образования дырок при увеличении параметра x наблюдали аномалию в виде ускорения реакций при уменьшении концентрации носителей заряда. В области преобладания концентрационного механизма дырочного допирования интенсивность катодного отклика находится в прямой корреляции с концентрацией носителей тока. На основании экспериментальных фактов, приведенных в литературе, аномальный эффект объяснили возрастанием подвижности зарядов с увеличением параметра x .