



Doctoral Thesis

On the origin of enhanced conductivity in LaSrFe-oxide upon Ni-doping correlation of electronic structure and transport properties

Author(s):

Erat, Selma

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006226396> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19155

**ON THE ORIGIN OF ENHANCED CONDUCTIVITY IN LaSrFe-OXIDE UPON
Ni-DOPING: CORRELATION OF ELECTRONIC STRUCTURE AND TRANSPORT
PROPERTIES**

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

For the degree of

Doctor of Sciences

Presented by

SELMA ERAT

M. Sc. Physicist, Mersin University

Born November 4th, 1981

Citizen of Turkey

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner

Prof. Dr. John T. S. Irvine, co-examiner

Dr. Artur Braun, co-examiner

2010

Summary

The transport properties of mixed metal oxides perovskites are quite important for high temperature electrochemical devices such as solid oxide fuel cells (SOFCs). Since the high operating temperature causes integrity and functionality problems the research is ongoing for new materials. A decrease of the operating temperature is desired. However, this implies that the thermal behavior of the new materials matches the characteristics of the SOFC components at intermediate operating temperature. Recently, LaSrFeNi-oxides have received much attention because of their high conductivity at intermediate temperature, 400°C-600°C. On the other hand, A-site and B-site substituted LaFeO₃ belongs to the class of strongly correlated electron systems making it more attractive for solid state physicists who work at low or ambient temperature.

A significant challenge of the thesis is to combine the traditionally used in solid state physics at low and ambient temperatures and solid state electrochemistry at elevated temperatures.

The key issues to understand are how the type and the concentration of A- and B-site dopant and temperature affect the electronic structure and crystallographic structure, and how the changes occurred in these structures influence the transport properties of the ABO₃ type perovskites. The transport properties of A-site substituted perovskites are better understood compared to B-site substitution. Further, both A- and B-site substitution creates more complexity in the system which is difficult to understand. This thesis makes contribution to the still poorly understood relation between transport properties and electronic and crystallographic structure of both A-site and B-site doped LaFeO₃ at ambient temperature and elevated temperatures.

This thesis concerns experimental studies as well as theoretical calculations for crystallographic and electronic structure. The x-ray and neutron diffraction patterns have been analyzed by Rietveld refinement. For the electronic structure, x-ray photoemission and near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy techniques have been used in order to understand the occupied states and unoccupied states, respectively. Ligand Field Multiplet Calculations for the experimental core level spectra revealed precise details about the mixed oxidation states, and spin state and complex d-d, p-d electron-electron interaction, and p-d

exchange energy. The Density Functional Theory calculations interpret the changes in the occupied and unoccupied states upon doping.

Replacing La by Sr in LaFeO₃ increases the conductivity and Ni substitution give additional increase. It has been observed that Sr and Ni substituted LaFeO₃ shows empty states nearly at the same energy just above E_F. It has been found that Sr and Ni have different effects on electronic structure. Sr substitution creates *new empty states* so called “*hole doped peak*” above E_F without disturbing the unoccupied states whereas Ni substitution cause to redistribution of unoccupied states and show *redistributed empty states* between Fe 3d states and E_F. These empty states which are hybridized with oxygen 2p states are potential states for charge transfer.

It has been concluded that La_{1-x}Sr_xFe_{0.75}Ni_{0.25}O₃ has two contribution for electrical conductivity; electron hopping in the chain of Fe³⁺-O-Fe⁴⁺ and charge transfer from oxygen 2p predominantly to Ni 3d. Both of the electron hopping and charge transfer processes are thermally activated and strongly depend on the overlap between oxygen 2p and Fe/Ni 3d orbitals.

It has been shown that the increasing the Sr concentration and temperature lead to increase the symmetry by increasing superexchange angle between (Fe/Ni-O-Fe/Ni) and also cause phase transformation from orthorhombic to rhombohedral and then cubic in La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO₃.

This thesis has shown correlations between electronic structure, crystallographic structure and conductivity of La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO₃ (M denotes Ni, Ti, Ta) at ambient temperature and elevated temperatures.

The temperature dependent electrical conductance of LaSrFeNi-oxides is also discussed with respect to Kamata, Nakamura and Sata’ approach so called “*Field Map*”.

Zusammenfassung

Die Transporteigenschaften von Mischmetaloxiden mit Perowskitstruktur sind interessant für Anwendungen in elektrochemischen Energiewandlern, wie etwa Hochtemperaturbrennstoffzellen (HBZ). Der negative Einfluss der hohen Betriebstemperaturen bei herkömmlichen HBZ auf deren Integrität und Funktionalität ist ein Grund für die unablässliche Suche nach geeigneteren Materialien für diese Anwendung. Dies schliesst die Senkung der Betriebstemperatur der HBZ ein, was jedoch erfordert, dass das Temperaturverhalten der Materialien der Charakteristik der HBZ bei mittleren Betriebstemperaturen entspricht. LaSrFeNi-Oxide haben eine hohe Leitfähigkeit bei mittleren Temperaturen von 400°C bis 600°C und sind insofern ein attraktives HBZ Kathodenmaterial bei mittleren Temperaturen. Andererseits ist LaFeO₃, welches an den A- und B-Plätzen substituiert ist, ein stark korreliertes Elektronen System, das für Festkörperphysiker bei niedrigeren Temperaturen von Interesse ist.

Die Kombination von Methoden und Modellen der Festkörperphysik, wie sie bei tiefen Temperaturen und Umgebungstemperatur angewendet werden, und Methoden der Festkörperelektrochemie bei hohen Temperaturen ist dabei ebenso interessant wie anspruchsvoll.

Die Hauptfragen, die es hier zu stellen gibt, sind, wie Art und relative Konzentration der Substitutionselemente in ABO₃ Perowskiten sowie die Temperatur die elektronische und kristallographische Struktur beeinflussen, und wie sich dieser Einfluss auf die Transporteigenschaften auswirkt.

Der Einfluss der A-Platz Substitution in ABO₃ Perowskiten ist vergleichsweise besser verstanden als der der B-Platz Substitution. Kombination der beiden ruft eine Komplexität hervor welche nur schwer zu messen und zu verstehen ist.

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis des bisher nur wenig verstandenen Verhältnisses zwischen Transporteigenschaften und elektronischer und kristallographischer Struktur von A-Platz und B-Platz substituiertem LaFeO₃ bei Umgebungstemperatur und höheren Temperaturen.

Diese Arbeit stellt Resultate aus experimentellen Studien und theoretischen Berechnungen zur elektronischen und kristallographischen Struktur dar. Die kristallographische Struktur wurde mit Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt unter Benutzung der Rietveld Methode.

Die elektronische Struktur wurde durch Ausmessen der besetzten und unbesetzten Zustände mittels Röntgenabsorption und -emission bestimmt. Ligandenfeld Multipllettberechnungen, in Anlehnung an die experimentell bestimmten Spektren, zeigten detaillierte Einzelheiten über gemischte Oxidationszustände und Spinzustände sowie komplexe d-d, p-d Elektronen-Wechselwirkung und die p-d Austauschenergie. Berechnungen basierend auf der Dichtefunktional-Theorie erlauben es, die Änderungen in den besetzten und unbesetzten Zuständen infolge der Substitution entsprechend zu interpretieren.

Ersetzt man La in LaFeO₃ teilweise durch Sr, dann steigt die elektrische Leitfähigkeit. Ersetzt man ebenso Fe teilweise durch Ni, dann gibt es eine weitere Leitfähigkeitssteigerung. Es wurde beobachtet, dass Sr und Ni substituiertes LaFeO₃ unbesetzte Zustände in nahezu der fast gleichen Energiepositionen hat oberhalb der Fermi Energie.

Dabei hat sich herausgestellt, dass Sr und Ni unterschiedlichen Einfluss auf die elektronische Struktur haben. Sr Substitution erzeugt neue unbesetzte Zustände oberhalb der Fermi Energie und ohne die unbesetzten Zustände zu stören.

Hingegen erzeugt die Substitution mit Ni eine Umverteilung unbesetzter Zustände zwischen den Fe 3d Zuständen und der Fermi Energie. Diese unbesetzten Zustände können mit den O 2p Zuständen mischen und stellen potentielle Zustände für Ladungstransfer her.

Daraus wurde gefolgert, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von La_{1-x}Sr_xFe_{0.75}Ni_{0.25}O₃ im Prinzip aus zwei Beiträge zusammensetzt: electron hopping entlang der Kette Fe³⁺-O-Fe⁴⁺ und Ladungstransfer vom O 2p Orbital vorzugsweise zum Ni 3d orbital. Beide Prozesse sind thermisch aktiviert und hängen stark von der Überlappung der O 2p and Fe/Ni 3d Orbitals ab.

Dabei wurde gezeigt, dass eine Temperaturerhöhung und zunehmende Sr Konzentration zu einer Symmetrieerhöhung führen mit einhergehender Zunahme des Superaustausch-Winkels (Fe/Ni-O-Fe/Ni) sowie einen Phasenübergang von orthorhombisch nach rhomboedrisch und dann nach kubisch in La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO₃ führen.

Diese Arbeit hat Korrelationen zwischen elektronischer und kristallographischer Struktur sowie der Leitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M steht für Ni, Ti, Ta) bei Umgebungstemperatur und höheren Temperaturen aufgezeigt.

Die von der Temperatur abhängige Leitfähigkeit von LaSrFeNi-Oxiden wird unter Berücksichtigung der von Kamata, Nakamura und Sata vorgeschlagenen "Field Map" diskutiert.