

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ
КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ФАЗ $\text{NdBa}_{1-x}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$**

Слоистые кислороддефицитные перовскиты $\text{LnBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), M' , M'' – 3d-металл) могут рассматриваться как перспективные электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, высокотемпературные оксидные термоэлектрики, материалы рабочих элементов химических полупроводниковых сенсоров газов, катализаторы окисления углеводородов и т.д. [1], поскольку характеризуются комплексом уникальных свойств, включая высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также содержат в своей структуре подвижный (слабосвязанный) кислород (δ). В качестве перспективных методов варьирования свойств слоистых перовскитов могут рассматриваться изо- и гетеровалентное замещение в А- и В- подрешетках перовскита [2], а также создание дефицита катионов в их структуре [3–4].

В данной работе исследовано влияние дефицита катионов бария на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства слоистого перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали по стандартной керамической методике из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 1 ч) в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К, затем подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов размером 5×5×30 мм, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 часов.

По результатам рентгенофазового анализа, проведенного при помощи дифрактометра Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), полученные образцы были однофазными и имели тетрагональную структуру, характерную для слоистых перовскитов (пр. гр. симм. $P4/mmm$), параметры которой ($a = 0.3921\text{--}0.3914$ нм, $c = 0.7713\text{--}0.7697$ нм) при создании до 5 мол.% дефицита бария несколько уменьшались, а осевое отношение ячейки ($c/2a$) увеличивалась от 0.9828 до 0.9842.

Кажущаяся плотность полученной керамики, определенная по массе и геометрическим размерам, составляла 90–96% от рентгенографической, причем наибольшей плотностью характеризовался образец, имеющий 5% недостатка катионов бария по сравнению со стехиометрическим, а наименьшей – образец стехиометрического состава. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, для катиондефицитных образцов составила 2% (для стехиометричного состава 6%), что свидетельствует о том, что создание дефицита катионов бария в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к улучшению спекаемости керамики.

На ИК-спектрах поглощения, полученных с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS E.S.P., в диапазоне $300\text{--}800\text{ см}^{-1}$ для катиондефицитных перовскитов наблюдалось 4 полосы поглощения с максимумами при $357\text{--}374\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $467\text{--}468\text{ см}^{-1}$ (ν_2), $577\text{--}580\text{ см}^{-1}$ (ν_3) и $650\text{--}657\text{ см}^{-1}$ (ν_4), которые, соответствуют валентным (ν_3 , ν_4) и деформационным (ν_1) колебаниям $(\text{Fe,Co,Cu})\text{--O--}(\text{Fe,Co,Cu})$ связей в слоях $[(\text{Fe,Co,Cu})\text{O}_2]$ (ν_1 , ν_3) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси c) (ν_4). Полоса поглощения ν_4 для образцов с дефицитом бария смещалась в сторону больших частот (от 650 до 657 см^{-1}), что свидетельствует об увеличении металл-кислородных взаимодействий в направлении оси c в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, что хорошо коррелирует с результатами рентгенофазового анализа.

Слоистые перовскиты на базе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ с дефицитом катионов бария являлись полупроводниками p -типа (коэффициент термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур был положителен), величины электропроводности которых, измеренные четырехконтактным методом в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$, изменялись в пределах $0.206\text{--}60.5\text{ См/см}$. Характер электропроводности (σ) изученных образцов изменялся от полупроводникового к металлическому вблизи $1030\text{--}1050\text{ К}$ (рис. 1), что, вероятно, обусловлено началом выделения из образцов лабильного кислорода. Как видно, дефицит катионов бария в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ до 5 мол.% приводит к росту удельной электропроводности, что может быть связано, в том числе, с ростом плотности керамики. Величина кажущейся энергии активации проводимости (E_σ), рассчитанная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, составила $0.281\text{--}0.308\text{ эВ}$, при этом наименьшие энергозатраты при переносе носителей заряда наблюдались для $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

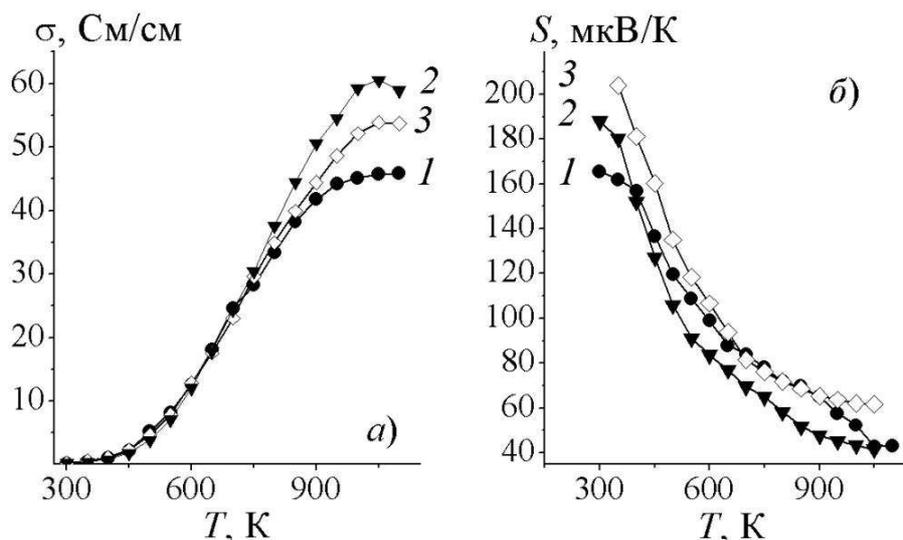


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) керамики состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (3)

Энергия активации носителей заряда (E_s), рассчитанная из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$, которая составила 0.067–0.087 эВ, увеличивалась с ростом дефицита катионов бария. Энергия активации миграции носителей заряда, рассчитанная как $E_m = E_\sigma - E_s$, изменялась в пределах 0.194–0.238 эВ, принимая минимальное значение для $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

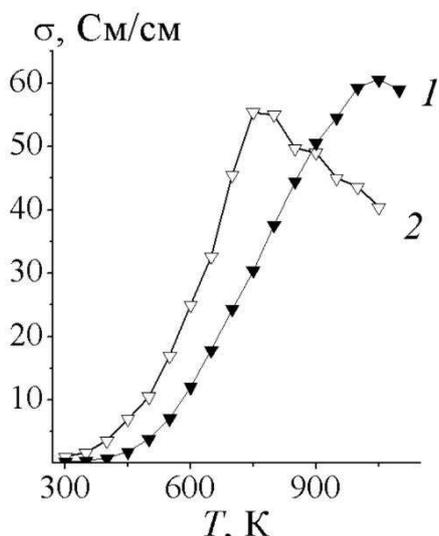


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной электропроводности образцов $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ с относительной плотностью 96 % (1) и 87 % (2)

Низкая пористость керамики затрудняет обмен кислородом между ней и окружающей средой, что и обусловило смещение аномалии электропроводности образцов в сторону больших температур по сравнению с более пористой керамикой, исследованной в [2]. Подтверждается это результатами исследования электропроводности образца состава $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, кажущая плотность которого составила 5.58 г/см³ (относительная плотность 87 %) (рис. 2), а температура перехода от полупроводникового характера электро-

проводности к металлическому была равна 790 К, что гораздо ближе к температуре максимума электропроводности твердых растворов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ с замещением бария стронцием [2]. Как видно из рис. 2, более плотная керамика характеризуется большими значениями электропроводности при температуре экстремума.

Взвешенная подвижность носителей заряда, рассчитанная по методике [5], изменялась в пределах от 0.09–0.21 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при 350 К (минимальное значение соответствовало стехиометричному образцу) до 0.70–0.72 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при 750 К. Концентрация носителей заряда с ростом температуры росла от $1.7\text{--}2.7\cdot 10^{19}$ см^{-3} при 350 К до $25\text{--}31\cdot 10^{19}$ см^{-3} при 750 К, принимая наибольшее значение для состава $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Таким образом, создание до 5 мол.% дефицита катионов бария в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к улучшению спекаемости керамики и существенному росту ее удельной электропроводности.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета А.И. Клындюку за помощь в выполнении эксперимента и обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A.I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications // in: *Advances in Chemistry Research*. V. 5. Ed. By J.C. Taylor. – Nova Science Publishers, New York. 2010. – P. 59–105.
2. Klyndyuk, A.I. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.20$) solid solutions / A.I. Klyndyuk, Ya.Yu. Zhuravleva, N.N. Gundilovich // *Chimica Techno Acta*. – Vol. 8, N 3. – P. 2021830.
3. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Effect of Cation Deficiency on the Structure and Properties of Layered Lanthanum Barium Ferrocuprate // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 53, N 4. – P. 524–529.
4. Чижова, Е.А. Термическое расширение, электротранспортные и магнитные свойства слоистого феррокупрата иттрия-бария с недостатком катионов / Е.А. Чижова, А.И. Клындюк // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2009. – № 2. – С. 10–14.
5. Weighted mobility / G.J. Snyder [et all.] // *Advanced Materials*. – 2020. – P. 2001537.