

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ
Nd(Ba,Mg)(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ}

Слоистые кислороддефицитные перовскиты $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), Me' , Me'' – 3d-металлы) характеризуются комплексом особых свойств, наиболее значимыми из которых являются высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также содержат в своей структуре т.н. слабосвязанный кислород (δ), что позволяет рассматривать их как электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, высокотемпературные термоэлектрики, материалы химических полупроводниковых сенсоров газов, катализаторы окисления углеводородов и т.д. [1]. Методами варьирования катионного состава слоистых перовскитов можно в значительной степени влиять на свойства получаемой керамики. Ранее нами было изучено влияние частичного замещения бария стронцием в $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ на структуру, электротранспортные и термические свойства этой фазы [2], в настоящей работе исследованы магний-замещенные производные $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40$) получали по стандартной керамической технологии из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), MgCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.) которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные образцы подвергали повторному перетиранью и прессованию, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 9 часов.

Полученные образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение), были однофазными (рисунок 1) и имели тетрагональную структуру (пр. гр. симм. $P4/mmm$). Как видно из данных таблицы 1, параметры элементарной ячейки менялись в пределах $a = 3,910 - 3,915 \text{ \AA}$, $c = 7,708 - 7,729 \text{ \AA}$, причем параметр a с ростом x практически не менялся, а параметр c несколько возростал, что объясняется уменьшением содержания в образцах δ : от 0,72 для $x = 0,00$ до 0,51 для $x = 0,40$ (определено методом иодометрического титрования). Кажущаяся плотность образцов, рассчитанная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах $4,43 - 6,17 \text{ г/см}^3$,

уменьшаясь с ростом степени замещения бария магнием. Пористость образцов составила 8,3–32,7%.

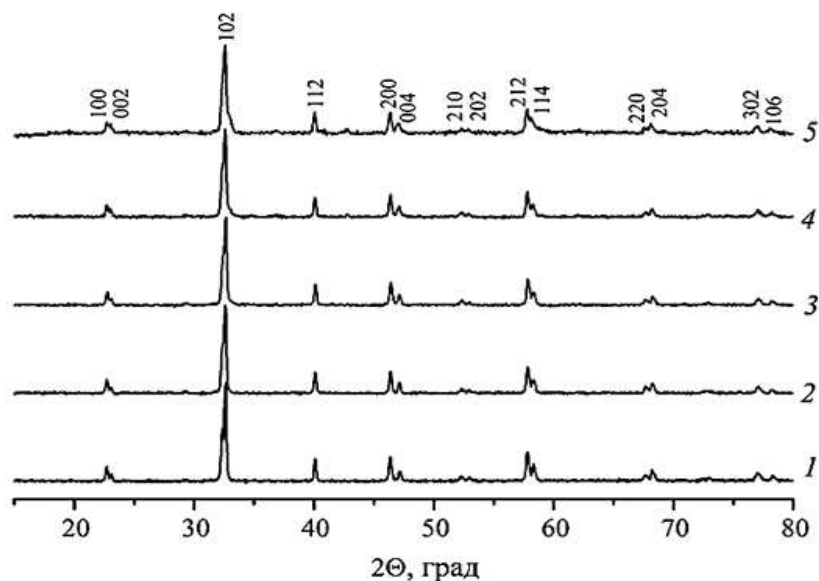


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0,00$ (1); $0,05$ (2), $0,10$ (3), $0,20$ (4), $0,40$ (5)

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$), кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) и пористость (Π) твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

x	a , Å	c , Å	V , Å ³	$c/2a$	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Π , %
0,00	$3,914 \pm 0,001$	$7,708 \pm 0,001$	$118,1 \pm 0,004$	0,9847	6,17	8,3
0,05	$3,912 \pm 0,002$	$7,712 \pm 0,005$	$118,0 \pm 0,187$	0,9857	4,89	26,7
0,10	$3,910 \pm 0,002$	$7,710 \pm 0,006$	$117,9 \pm 0,207$	0,9859	4,43	32,7
0,20	$3,914 \pm 0,002$	$7,715 \pm 0,002$	$118,2 \pm 0,178$	0,9856	4,44	30,7
0,40	$3,915 \pm 0,002$	$7,729 \pm 0,006$	$118,5 \pm 0,231$	0,9871	4,43	27,1

Как видно из рисунка 2, электропроводность полученных материалов, измеренная на воздухе в интервале температур 300–1100 К, вблизи комнатной температуры носила полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$), а при повышенных температурах – металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) характер, проходя через максимум вблизи 660–730 К. Значения коэффициента термо-ЭДС керамики во всем интервале температур были положительными. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 630–700 К наблюдался минимум. Наличие экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека обусловлено

выделением из образцов слабосвязанного кислорода. В целом, значения электропроводности керамики $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ уменьшались, а коэффициента термо-ЭДС – возрастали при увеличении степени замещения бария магнием.

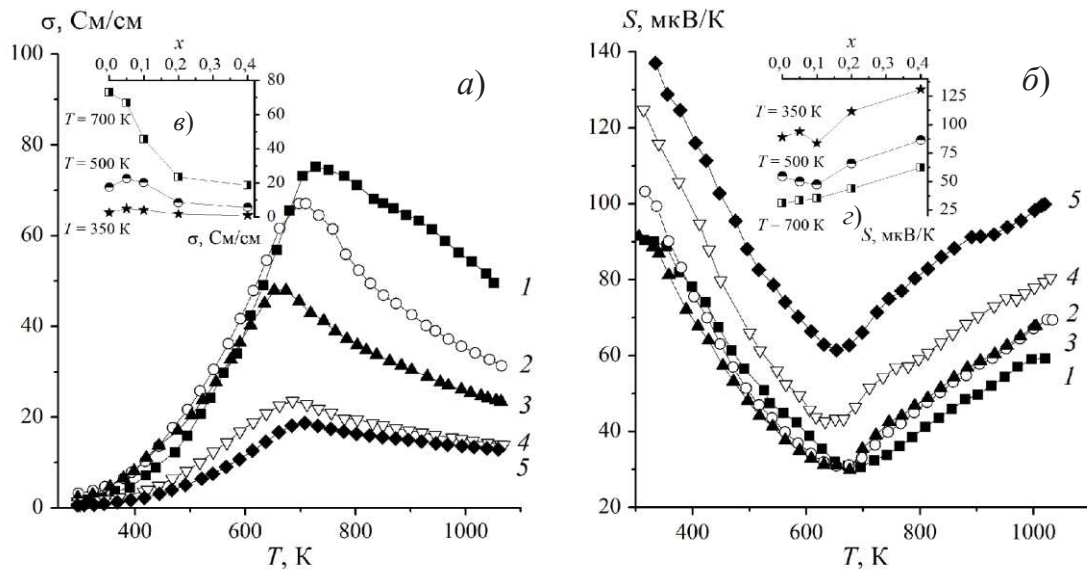


Рисунок 2 – Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамики состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0,00$ (1); 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4), 0,40 (5)

Величины кажущейся энергии активации проводимости (E_σ), активации носителей заряда (E_S), активации миграции носителей (E_m) рассчитывали по методикам, приведенным в [2]. Как видно из данных, представленных в таблице 2, значения указанных параметров электропереноса керамики $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ мало изменяются при варьировании ее катионного состава.

Исходя из полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС по методике [3] были рассчитаны значения взвешенной подвижности носителей заряда (μ_b), а при помощи уравнения $\sigma = e \cdot n \cdot \mu_b$ (e – заряд электрона) – значения концентрации носителей заряда («дырок») (n). Было установлено, что в интервале температур 400–700 К значения μ_b изменяются в пределах 0,1–0,7 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ (рисунок 3), уменьшаясь при возрастании температуры и слабо изменяются при варьировании катионного состава образцов. Концентрация носителей заряда в $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ в том же интервале температур изменялась в пределах $(4\text{--}250) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, возрастая при увеличении температуры и уменьшаясь при увеличении степени замещения бария магнием.

Таблица 2 – Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_{σ}), энергии возбуждения (E_S) и переноса (E_m) носителей заряда в твердых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

x	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
0,00	0.254	0.048	0.206
0,05	0.213	0.049	0.164
0,10	0.194	0.042	0.152
0,20	0.218	0.060	0.158
0,40	0.227	0.060	0.167

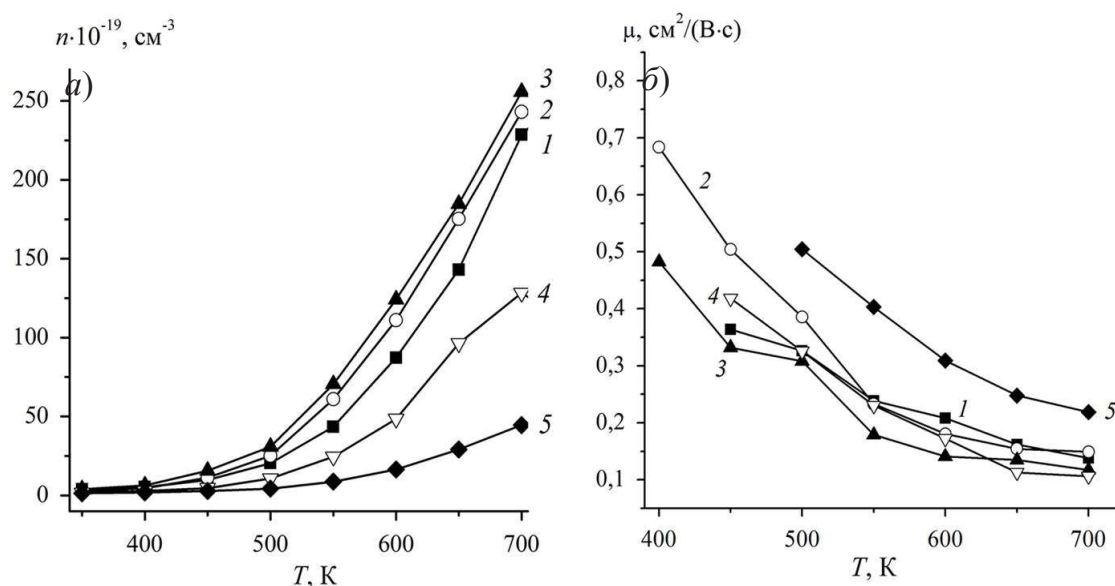


Рисунок 3 – Температурные зависимости концентрации (а) и взвешенной подвижности носителей заряда (б) керамики состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ $x = 0,00$ (1); $0,05$ (2), $0,10$ (3), $0,20$ (4), $0,40$ (5)

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Materials. 2022. V. 15. № 1. P. 141.
2. Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu., Gundilovich N.N. 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 // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. N. 3. P. 20218301.
3. Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M., Gurunatham R., Snyder B.H., Niu C. Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. V. 35. P. 200153.