

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

 $\text{Nd}(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

Слоистые кислороддефицитные перовскиты $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{5+\delta}$ (А – редкоземельный элемент; А' – щелочноземельный элемент; В, В' – 3d–элементы) проявляют выдающиеся электротранспортные, магнитные, электрохимические и иные свойства, благодаря чему могут быть использованы в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов, высокотемпературных термоэлектриков, рабочих элементов химических полупроводниковых сенсоров газов и т. д. [1,2]. Апробированные к настоящему времени функциональные материалы на базе этих соединений обладают рядом недостатков, которые могут быть частично или полностью устранены варьированием катионного состава слоистых перовскитов или их модифицированием [2]. В данной работе изучено влияние изовалентного замещения бария стронцием на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 1,00$).

Образцы получали керамическим методом из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.) по методике [3]. Согласно результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α –излучение) образцы $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ были однофазными и при $0,00 \leq x \leq 0,40$ относились к тетрагональной сингонии (пр. гр. симм. $P4/mmm$), а при $0,60 \leq x \leq 1,00$ – к кубической (пр. гр. симм. $Pm\bar{3}m$). Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, составила $4,77\text{--}6,18 \text{ г/см}^3$, что отвечает пористости $6,6\text{--}28,4\%$, которая была наибольшей для составов с $x = 0,20; 0,40$.

Методика исследования электротранспортных свойств полученных материалов детально описана в [3]. Электропроводность (σ) спеченной керамики носила полупроводниковый характер, который изменялся на металлический вблизи $690\text{--}708 \text{ К}$ для составов $0,00 \leq x \leq 0,60$ и вблизи $996\text{--}1021 \text{ К}$ для материалов с $x = 0,80; 1,00$ вследствие выделения из образцов слабосвязанного кислорода. Значения σ керамики возрастали при увеличении степени замещения бария стронцием, причем максимальную величину – 299 См/см при 1021 К – продемонстрировал состав $\text{NdSrFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Положительные во всем интервале температур значения коэффициента термо-ЭДС керамики (S) указывают на то, что

основными носителями заряда в ней являются «дырки». Значения S немонотонно изменялись при повышении температуры, проходя вблизи 640–935 К через минимум, природа которого аналогична случаю электропроводности. Величины S исследованных материалов уменьшались при увеличении содержания в них стронция.

Значения энергий активации процессов электропереноса в керамике немонотонно изменялись при изменении x , причем, согласно расчетам, наименее затруднен электротранспорт для состава $\text{NdBa}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, лежащего вблизи границы морфотропного фазового перехода тетрагональная фаза – кубическая фаза.

На основании результатов исследования электротранспортных свойств по методике [4] были определены значения взвешенной подвижности (μ_v) и концентрации носителей заряда – (n). Значения μ_v в интервале температур 350–600 К изменялись в пределах 0,3–1,5 $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и возрастали при замещении бария стронцием. Концентрация «дырок» в $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ менялась в диапазоне $(\approx 5-130)\cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, экспоненциально возрастая при увеличении температуры ($E_n = 0,110-0,140 \text{ эВ}$) и достигая наибольших значений для состава $\text{NdBa}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Таким образом, в работе изучен электротранспорт в твердых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, определены параметры электропереноса в этих фазах, показано, что возрастание их электропроводности при замещении бария стронцием вызвано увеличением как подвижности, так и концентрации носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk A.I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications. Advances in Chemistry Research. V. 5. Ed. By J.C. Taylor. NovaSciencePublishers, 2010, 59–105.
2. Klyndyuk, A.I. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova, D.S. Kharytonau, D.A. Medvedev // Materials.– 2022. –Vol. 15, № 1.– P. 141.
3. 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. – 2021. – Vol. 8(3), No. 2021830.
4. Snyder, G.J. Weighted Mobility / G.J. Snyder, A.H. Snyder, M.Wood, R.Gurunatham, B.H. Snyder, C.Niu // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 35. –P. 200153.