

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

В настоящее время кислороддефицитные слоистые перовскиты типа $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{5+\delta}$ (А – редкоземельный элемент; А' – щелочноземельный элемент; В, В' – 3d-металлы), характеризующиеся уникальными электротранспортными и электрохимическими свойствами, широко используются в сфере разработки электродных материалов среднетемпературных ТОТЭ [1]. Их функциональные характеристики могут быть в значительной степени улучшены путем замещения катионов или создания их дефицита в А- или В- подрешетке структуры перовскита [2], поэтому исследование влияния дефицита катионов в А-подрешетке структуры фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ на ее свойства представляет определенный научный интерес.

Целью работы является получение производных $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, имеющих 5- и 10%-ный дефицит катионов неодима или бария, исследование их кристаллической структуры, микроструктуры и электрофизических свойств.

Синтез образцов осуществлялся керамическим методом из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в стехиометрических соотношениях, прессовали и отжигали при температуре 1173 К в течение 40 ч. Спекание образцов осуществляли при 1273 К в течение 10 ч. Идентификация образцов методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии поглощения показала, что образцы являются однофазными и обладают тетрагональной структурой (пр. гр. симм. $P4/mmm$). Параметры элементарной ячейки изменялись в пределах: $a = 3.914 - 3.927 \text{ \AA}$, $c = 7.697 - 7.727 \text{ \AA}$, несколько увеличиваясь при создании дефицита катионов в подрешетке неодима. Как общая ($\Pi = 4-10\%$), так и открытая ($\Pi_0 = 2-6\%$) пористость образцов для катиондефицитных образцов были меньше, чем для стехиометричного образца, что свидетельствует о том, что создание дефицита катионов приводит к улучшению спекаемости керамики на основе слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария.

По методикам [3] был рассчитан размер области когерентного рассеяния (ОКР), соответствующей среднему размеру кристаллитов, составивший по формуле Шеррера 321 нм для базового образца, 412 нм для $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ и 332 нм для $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. Найденный по модели Вильямсона–Холла размер ОКР для этих же

образцов составил 450, 631 и 428 нм соответственно. Размер ОКР этих образцов, определенный с помощью метода размера–напряжения, составил соответственно 356, 490 и 373 нм. Таким образом, создание дефицита катионов бария в структуре фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к росту размеров кристаллитов.

Удельная электропроводность образцов вблизи комнатной температуры носила полупроводниковый, а при повышенных температурах – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 990–1050 К. Наибольшие значения удельной электропроводности при температуре максимума наблюдались для образцов с 5 мол.% дефицита катионов, характеризующихся наименьшей плотностью межзеренных границ (наибольшим размером кристаллитов). Все исследованные слоистые перовскиты являются проводниками p -типа ($S > 0$), температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС которых проходила через минимум вблизи 900–1050 К. Наличие экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, очевидно, обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Энергия активации электропроводности E_{σ} изменялась в пределах 0.267–0.308 эВ, а энергия активации возбуждения носителей заряда составила 0.049–0.087 эВ. По методике [4] рассчитаны значения концентрации носителей заряда и их взвешенная подвижность, которые для полученных материалов при 700 К изменялись в пределах $(2.07\text{--}3.08) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $0.40\text{--}0.80 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно.

Таким образом, создание до 5 мол.% дефицита катионов в A -подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к улучшению спекаемости образцов, росту размеров их кристаллитов и увеличению их удельной электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A.I. Klyndyuk [et al.] // *Materials*. – 2022. – V. 15, N.1. – P. 141.
2. Klyndyuk, A.I. Structure and Electrical and Transport Properties of Cation-Deficient Samples of Perovskite Ferrocuprates $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La}$) / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // *Phys. of the Solid State*. – 2008. – V. 50, N 4. – P. 603–608.
3. Williamson-Hall and Size strain plot based micro-structural analysis and evaluation of elastic properties of Dy^{3+} substituted Co-Zn nanospinels / C.U. Nicam [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2023. – Vol. 2426. – P. 012029.
4. Weighted mobility / G.J. Snyder [et all.] // *Advanced Materials*. – 2020. – P. 2001537.