

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$

И. А. Свито¹, И. М. Харламова², А. Е. Усенко², Л. В. Махнач²

¹⁾ Белорусский государственный университет, физический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ivansvito184@gmail.com

²⁾ Белорусский государственный университет, химический факультет,
пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: alexandrausenka@mail.ru

Слоистые никелаты из серии оксидов Раддлсдена-Поппера рассматриваются как потенциальные катодные материалы в твердооксидных топливных элементах. Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$) структура которых представляет последовательность чередующихся слоев каменной соли и перовскита. Показано, что полученные твердые растворы представляют однофазную систему, где индий находится в позиции замещения. В области температур 300–1070 К наблюдается активационный вид температурной зависимости удельного сопротивления, величина которого в указанном диапазоне температур изменяется на 5 порядков. Наблюдающийся на температурных зависимостях сопротивления в процессе нагрева и охлаждения гистерезис, обусловлен поглощением кислорода из атмосферы, что приводит к росту электропроводности образцов. Обнаружено, что на зависимостях сопротивления при температуре 400 К присутствует перегиб, соответствующий увеличению энергии активации примерно на 0,1 эВ, что связывается с возникновением ионного канала проводимости.

Ключевые слова: никелаты перовскитного типа; твердофазный синтез; электро-сопротивление.

STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ SOLID SOLUTIONS

I. A. Svito¹, I. M. Kharlamova², A. E. Usenka², L. V. Makhnach²

¹⁾ Belarusian State University, Faculty of Physics, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

²⁾ Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: I. A. Svito (Ivansvito184@gmail.com)

Layered nickelates belonging to the Ruddlesden-Popper oxide series are considered as potential cathode materials in solid oxide fuel cells. $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) solid solutions with a structure representing a sequence of alternating layers of rock salt and perovskite were obtained by the solid-phase synthesis. It is shown that the obtained solid solutions represent a single-phase system, where indium is located in the substitution position. An activation type of temperature dependence of the specific resistance is observed in the temperature range of 300–1700 K, and the value of resistance in the specified temperature range changes by 5 orders of magnitude. The hysteresis observed in the temperature dependences of resistance during heating and cooling is originated from the absorption of

oxygen from the atmosphere, which leads to an increase in the electrical conductivity of the samples. It was found that the dependences of resistance at a temperature of 400 K contain an inflection corresponding to an increase in activation energy by approximately 0.1 eV, which is associated with the emergence of an ionic conductivity channel.

Key words: perovskite-type nickelates; solid-phase synthesis; electrical resistance.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интерес ученых к получению и исследованию свойств различного рода никелатов перовскитного типа значительно вырос после обнаружения в 2019 году в соединениях NdNiO_2 и $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ сверхпроводимости [1–3]. Помимо этого никелаты представляют значительный интерес при разработке материалов с управляемой электронно-ионной проводимостью, перспективных для производства твердооксидных топливных элементов [4, 5].

Никелаты относятся к классу слоистых оксидов Раддлсдена-Поппера, структура которых представляет собой последовательность чередующихся слоев каменной соли (*RS*) и перовскита (*P*), состав которых может быть описан как $\text{Re}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (где *Re* – редкоземельный элемент, *n* принимает значения 1, 2, 3) [6–8].

Среди различных способов получения никелатов наиболее распространенным является твердофазный синтез, который представляет собой доступный метод, позволяющий формировать образцы с заданными свойствами и варьируемой пористостью [9].

Как показали наши недавние исследования, кислород, входящий в состав никелатов, обладает высокой мобильностью при нагреве [9–11], что дает возможность изменять степень окисления ионов никеля и тем самым управлять электрическими свойствами данных оксидных соединений в широких пределах (от полупроводниковых до сверхпроводящих). Никелатам присущи несколько видов мобильного кислорода, которые различаются энергией связи с кристаллической решеткой в зависимости от кристаллографической позиции [10, 11]. Такие соединения как $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ обладают электронно-ионной проводимостью, причем электронная составляющая проводимости возрастает с увеличением концентрации никеля. При этом влияние мобильного кислорода на проводимость остается недостаточно изученным, поэтому основной мотивацией данного исследования послужило предположение о возможности выделения и увеличения вклада ионной составляющей проводимости (при сохранении слоистой структуры материала) за счет замещения части атомов никеля атомами индия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNiIn}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$) изготавливались методом твердофазного синтеза из нитратов, входящих в состав металлов. Синтез проводился в 3 стадии с промежуточным перетиранием смесей: 1-я стадия – упаривание водных растворов нитратов, разложение солей с нагреванием до 800 °С, 2-я – образование промежуточных соединений (1100–1150 °С), 3-я – образование конечных фаз (1200–1300 °С). Реакции первой стадии протекали на воздухе, второй и третьей – на воздухе, либо в потоке кислорода. При введении индия температуру синтеза удалось снизить на 20–50 °С, а продолжительность – уменьшить на 5–10 часов. Более подробно методика синтеза описана в работе [9]. Образцы были спрессованы в форме таблеток диаметром 7,7 мм и толщиной 2,7 мм.

Определение фазового состава синтезированных образцов проводили методом порошковой дифрактометрии при помощи прибора ДРОН-3 (CoK α -излучение, $\lambda = 0,179026$ нм). Дифрактограммы регистрировали в режиме сканирования по точкам (шаг – $0,1^\circ$, длительность шага – 15 с).

Для установления электрофизических свойств изготовленных образцов в диапазоне температур 300–1080 К использовалась небольшая печь с кварцевой трубкой. Контакты к образцу были сформированы по торцам с помощью серебряной пасты, с последующей ее сушкой на воздухе при температуре 450°C в течение двух-трех часов. Температура контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, расположенной в непосредственном контакте с образцом. В процессе измерения температурных зависимостей удельного сопротивления скорость изменения температуры не превышала 5 К/мин.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) и температурные зависимости сопротивления измерялись с помощью источника-измерителя Keithley 6430 и нановольтметра Keithley 2182.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены типичные дифрактограммы порошков $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ и референтного $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$.

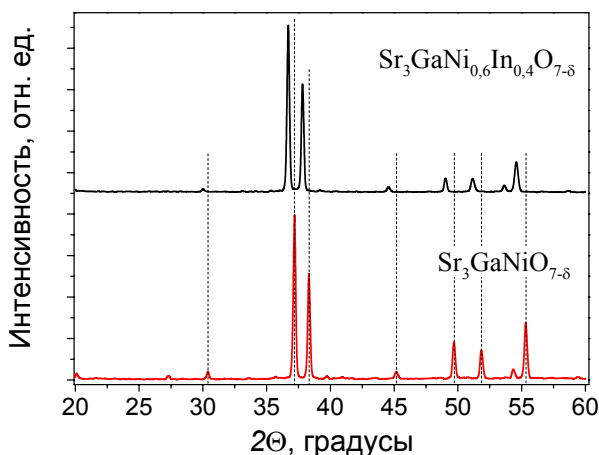


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ и референтного $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$

Анализ результатов РФА подтверждает, что образцы имеют тетрагональную структуру $I4/mmm$, характерную для слоистых соединений $2P/RS$. Все полученные твердые растворы являются однофазными, что указывает на то, что индий находится в позиции замещения атомов никеля. Как можно заметить, при замещении никеля индием основные рефлексы смещены относительно референтного в сторону меньших углов дифракции, что связано с большим ионным радиусом In^{3+} по сравнению с ионным радиусом Ni^{3+} .

Как показали результаты исследования электрических свойств, вольт-амперные характеристики, измеренные при комнатной температуре, для всех образцов имеют линейный вид, что указывает на омичность сформированных к ним контактов. Определение с помощью термозонда знака носителей заряда выявило, что все исследуе-

мые твердые растворы обладают p-типом проводимости, что обычно связывается с увеличением степени окисления Ni выше 2+ [10].

На рисунке 2а представлены температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($0,4 \leq x \leq 0,6$), измеренные в процессе нагрева и последующего охлаждения в интервале температур 300–1070 К в атмосфере воздуха. Видно, что при сопоставимых температурах с увеличением концентрации никеля в образцах с 0,4 до 0,6 наблюдается значительное уменьшение удельного сопротивления (от $7,77 \cdot 10^6$ Ом·см до $2,51 \cdot 10^5$ Ом·см при комнатной температуре), что указывает на увеличение электронного вклада в проводимость.

Как можно заметить, для всех твердых растворов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ изменение удельного сопротивления при нагревании от 300 до 1070 К достигает пяти порядков величины. При нагреве в атмосфере воздуха до температуры 1070 К и последующем охлаждении (рисунок 2, а) на зависимостях сопротивления проявляется гистерезис, при котором кривая, измеренная при охлаждении, проходит ниже кривой, снятой в процессе нагрева. Такое изменение сопротивления может быть обусловлено поглощением кислорода из атмосферы, поскольку, согласно [9], с уменьшением дефицита кислорода δ в соединениях проводимость растет. Другими возможными причинами такого поведения может служить упорядочение кислородных вакансий либо уменьшение сопротивления на границе образец-серебро. Стоит отметить, что отклонение от экспоненциальной зависимости наблюдается при температуре примерно 700 К.

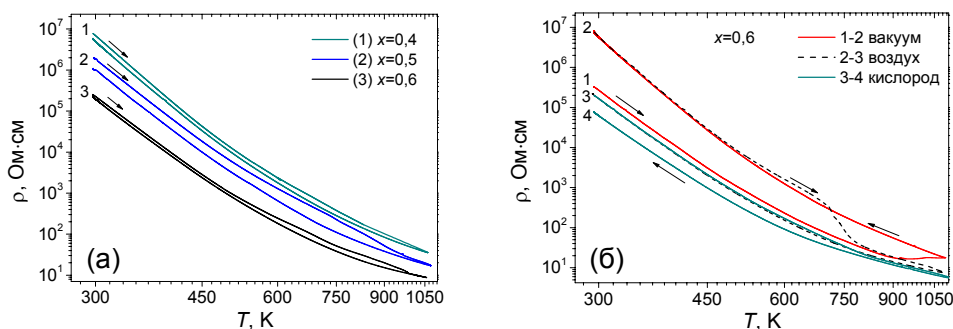


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов: а – $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$, измеренные на воздухе; б – $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ в различных атмосферах

Для подтверждения влияния кислородной стехиометрии на электропроводность твердых растворов были последовательно сняты температурные зависимости сопротивления твердого раствора $\text{Sr}_3\text{GaNi}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{7-\delta}$ в вакууме, на воздухе и в атмосфере чистого кислорода (рисунок 2, б). Как можно видеть, отжиг в вакууме до температуры 1070 К приводит к увеличению сопротивления в 15 раз при комнатной температуре. Видимое отклонение от экспоненциальной зависимости удельного сопротивления происходит при температуре 900 К. Последующий отжиг в атмосфере воздуха приводит к обратному уменьшению сопротивления (наиболее существенное изменение происходит при температуре около 700 К). Дальнейший нагрев и охлаждение образца в атмосфере кислорода приводят к еще большему уменьшению удельного сопротивления, что указывает на уменьшение дефицита кислорода в кристаллической решетке.

Стоит также отметить, отжиг образцов в вакууме при температурах ниже 600 К приводит к безгистерезисной форме зависимостей сопротивления, что указывает на стабильность соединений $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ в указанном интервале температур.

Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления в аррениусовых координатах (для анализа была взята ветвь, снятая при охлаждении в атмосфере воздуха) показал, что для образцов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ характерен активационный вид зависимости сопротивления (рис. 3) с постоянной энергией активации. Как видно на температурных зависимостях сопротивления при температуре около 400 К наблюдается перегиб соответствующий увеличению энергии активации. В интервале температур 300–400 К значения энергии активации находятся в диапазоне 0,32–0,36 эВ, тогда как в интервале температур 400–1070 К наблюдается рост энергии активации, которая при содержании Ni 0,6 и 0,4 составляет 0,40 и 0,47 эВ соответственно.

Мы полагаем, что увеличение энергии активации примерно на 0,1 эВ в интервале температур 400–1070 К связано с присутствием ионного канала проводимости.

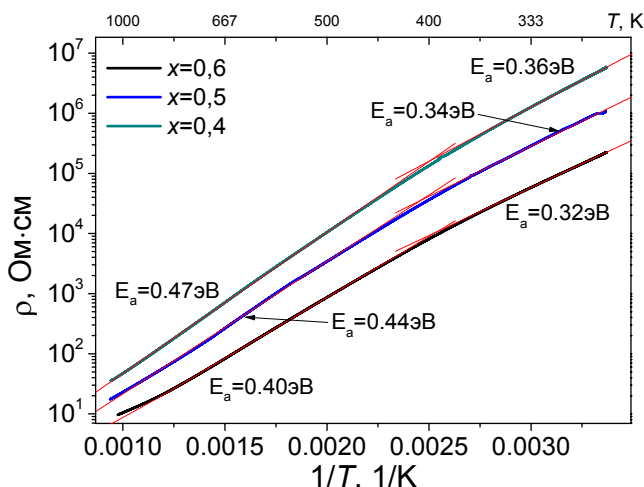


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ в аррениусовых координатах, измеренные при охлаждении на воздухе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные твердые растворы $\text{Sr}_3\text{GaNi}_x\text{In}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ со структурой $2P/RS$ представляют однофазную систему, где индий находится в позиции замещения никеля. В области температур 300–1070 К наблюдается активационный вид температурной зависимости удельного сопротивления, величина которого в указанном диапазоне температур изменяется на 5 порядков. Наблюдающийся на температурных зависимостях сопротивления в процессе нагрева и охлаждения гистерезис, обусловлен поглощением кислорода из атмосферы, что приводит к росту электропроводности образцов.

При отжиге в атмосфере воздуха на зависимостях сопротивления при температуре 400 К присутствует перегиб. В интервале температур 300–400 К значения энергии активации находятся в диапазоне 0,32–0,36 эВ, тогда как в интервале температур 400–1070 К ее значения при $x = 0,6$ и $x = 0,4$ составляют 0,40 и 0,47 эВ соответственно.

но. Предполагается, что увеличение энергии активации при увеличении температуры (примерно на 0,1 эВ) связано с возникновением ионного канала проводимости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Superconductivity in an infinite-layer nickelate / Danfeng Li, Kyuho Lee, Bai Yang Wang, Motoki Osada, Samuel Crossley, Hye Ryoung Lee, Yi Cui, Yasuyuki Hikita, Harold Y. Hwang // *Nature* – 2019. – Vol. 572. – P. 624–628.
2. Superconductivity in infinite-layer nickelates / Y. Nomura, R. Arita // *Rep. Prog. Phys.* – 2022. – Vol. 85, P. 052501.
3. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure / Hualei Sun, Mengwu Huo, Xunwu Hu, Jingyuan Li, Zengjia Liu, Yifeng Han, Lingyun Tang, Zhongquan Mao, Pengtao Yang, Bosen Wang, Jinguang Cheng, Dao-Xin Yao, Guang-Ming Zhang, Meng Wang // *Nature*. – 2023. – Vol. 621. – P. 493.
4. Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes / Amow, G., Skinner, S.J. // *J Solid State Electrochem.* – 2006. – Vol. 10, P. 538–546.
5. $\text{LaPr}_3\text{Ni}_3\text{O}_{9.76}$ as a candidate solid oxide fuel cell cathode: Role of microstructure and interface structure on electrochemical performance / M.A. Yattoo, A. Aguadero, S. J. Skinner // *APL Mater.* – 2019. – Vol. 7. – P. 013204.
6. M. Greenblatt, Ruddlesden–Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties / M. Greenblatt // *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* – 1997. – Vol. 2. – P. 174–183.
7. $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$: Mn^{4+} parent compound of the $n = 2$ layered cmr manganites / J. Mitchell, J. Millburn, M. Medarde, S. Short, J. Jorgensen, and M. Fernandez-Diaz // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1998. – Vol. 141. – P. 599.
8. Dynamical Mean Field Studies of Infinite Layer Nickelates: Physics Results and Methodological Implications / H. Chen, A. Hampel, J. Karp, F. Lechermann, and A. J. Millis // *Front. Phys.* – 2022. – Vol. 10. – P. 835942.
9. The Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-6}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties / Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Usenka A. E., Lyakhov A. S. // *Solid State Ionics.* – 2018. – Vol. 324, P. 241–246.
10. Structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of Ruddlesden–Popper phases $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd ; $n = 1, 2$ and 3) / Jia Song, De Ning, B. Boukamp, Jean-Marc Bas-sat, Henny J.M. Bouwmeester // *J. Mater. Chem.* – 2020. – Vol. 8, P. 22206–2222.
11. Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа / А. Е. Усенко, И. М. Харламова, Л. В. Махнач, В. В. Паньков, Е. В. Коробко // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 95–104.