

03,11

Структура и электропроводность перовскитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$)

© Л.Б. Ведмидь^{1,2}, О.М. Федорова¹, В.Б. Балакирева³, В.А. Воротников^{2,3}, В.Ф. Балакирев¹¹ Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2020 г.

Принята к публикации 17 декабря 2020 г.

Манганиты $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$), синтезированные твердофазным методом при температуре 1250°C, имеют орторомбическую перовскитоподобную структуру (пространственная группа $Pbnm$). Методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциального термического анализа выполнено комплексное исследование влияния замещения празеодима стронцием на температурные особенности трансформации кристаллической структуры исследуемых перовскитов. Определено, что температура проявления эффекта Яна-Теллера значительно понижается при введении стронция. Установлено, что все образцы имеют полупроводниковый характер проводимости. Допирование стронцием значительно повышает электропроводность манганитов празеодима, особенно при температурах ниже 450°C.

Ключевые слова: стронций, манганиты редкоземельных элементов, перовскиты, эффект Яна-Теллера, электропроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50710.258

1. Введение

Манганиты $R_{1-x}M_x\text{MnO}_3$ (R — трехвалентный ион редкоземельного металла; M — двухвалентный ион щелочно-земельного металла) со структурой перовскита исследуются в последние годы достаточно широко. Фундаментальный интерес к ним обоснован уникальными магнитными и транспортными свойствами: зарядовыми, спиновыми, орбитальными и решеточными упорядочениями [1–5]. С практической точки зрения, допированные стронцием манганиты $R_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ редкоземельных металлов, являются перспективными материалами для использования в спинтронике [6–8], разработки твердоотливных элементов (ТОТЭ) [9–12]. Структурные, транспортные и магнитные свойства допированных манганитов зависят от соотношения поливалентных ионов марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, размера катиона в A -подрешетке [1,13,14]. Изменение уровня допирования (x), а также внешних условий — температуры, приложенного магнитного поля и т.д. приводит к формированию различных видов упорядочения [4,15]. Величина ян-теллеровского искажения при допировании манганитов зависит от разницы между ионными радиусами редкоземельного металла и допанта. Варьирование редкоземельного металла в составе манганитов оказывает влияние на их термодинамическую стабильность, структурные и физические свойства [16–18]. Так катоды стронциевых манганитов на основе лантана

показывают достаточно высокую электропроводность, но при использовании празеодима электропроводность понижается [18]. Для разработки функциональных электропроводящих материалов на базе Sr-допированных манганитов редкоземельных металлов необходимо определить эффективную концентрацию допанта при замене редкоземельного металла.

2. Эксперимент

Синтез соединений $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15; 0.25$) осуществлен по керамической технологии из оксидов Pr_6O_{11} (Merck Aldrich, 99.9%), Mn_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9%) и карбоната SrCO_3 квалификации о.с.ч., при температуре 1250°C в течение 70 h на воздухе с последующим охлаждением внутри печи. Фазовый состав полученных образцов после термической обработки исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), в CuK_α -излучении в диапазоне углов 20–70° по 2 Θ с шагом 0.03 и выдержкой в точке 2 s. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур 20–1200°C (скорость нагрева 10°C/min выдержке при каждой температуре 10 min и последующей съемке в диапазоне углов 20–60 по 2 Θ с шагом 0.02 и выдержкой 1.5 s. Изучение особенностей термических свойств соединений выполнено на приборе синхрон-

ного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH), с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен в условиях линейного нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$ от комнатной температуры до 1200°C , в тиглях из сплава Pt–Rh с крышками, погрешность измерения температуры составляет не более $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Электропроводность измеряли автоматизированным четырехзондовым методом на постоянном токе на образцах в виде брусков $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}$ с платиновыми электродами, по методике описанной в [19]. Electroды наносили методом окрашивания платиновой пастой и припекали при 1000°C (1 h). Температурные зависимости электропроводности измерены в интервале температур $180\text{--}900^\circ\text{C}$ в режиме охлаждения с шагом 20°C и выдержкой до постоянного значения при каждой температуре 1.5 h. Образцы предварительно выдерживались при температуре 900°C в течение 24 h. Измерения проводились в атмосфере с влажностью воздуха $p\text{H}_2\text{O} = 3.6 \text{ kPa}$. Влажность воздуха задавали его циркуляцией через барботеры с контролируемой температурой воды ($T = 30^\circ\text{C}$).

3. Обсуждение результатов

Перовскиты $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ имеют отклонения от идеальной кубической структуры, обусловленные как фактором толерантности Гольдшмита (t), так и эффектом Яна-Теллера. Синтезированные однофазные образцы $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$) имеют орторомбическую кристаллическую решетку, описываемую пространственной группой $Pbnm$ (рис. 1). При комнатной температуре все образцы имеют параметры элементарных ячеек, с соотношением $c/\sqrt{2} < a < b$, характерным для орбитально упорядоченной (O')-фазы (табл. 1).

В табл. 1 приведены рентгенографические данные полученных образцов, а также сведения о деформации структуры. Необходимо отметить корреляцию кристал-

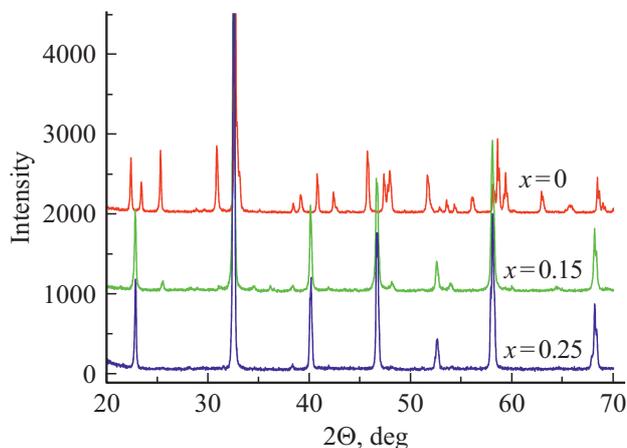


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и деформация образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$) при комнатной температуре

Параметр	PrMnO_3	$\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$
$a, \text{Å}$	5.4422 (2)	5.4597 (1)	5.4893 (3)
$b, \text{Å}$	5.8391 (1)	5.5040 (1)	5.5021 (3)
$c, \text{Å}$	7.6062 (2)	7.7099 (2)	7.7635 (2)
$V, \text{Å}^3$	241.70 (6)	231.68 (2)	234.9 (4)
$c/\sqrt{2}, \text{Å}$	5.3784 (1)	5.4517 (1)	5.4896 (2)
$S \times 10^3$	70.4	8.05	2.33
$D(\%)$	3.41	0.39	0.1
r_A	1.179	1.199	1.212
T	0.894	0.901	0.905

$$D = 1/3 \sum_{n=1}^3 |(a_n - \bar{a})/\bar{a} \times 100|, \quad a_1 = a, \quad a_2 = b, \quad a_3 = c/\sqrt{2}, \\ \bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3} [22]; S = 2(b-a)/(a+b) [13].$$

Таблица 2. Структурные характеристики образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$)

Параметры	PrMnO_3	$\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	$\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$
Pr/Sr-O1	2.4740 (2) 2.3999 (1) –	2.5229 (2) 2.5864 (1) 2.9695 (2)	2.5217 (1) 2.6041 (2) 2.9635 (2)
Pr/Sr-O2	2.5886 (1) 2.3651 (2) 2.6834 (1) –	3.2457 (2) 2.4208 (1) 2.7644 (1) 2.5978 (1)	3.0388 (2) 2.5461 (1) 2.8664 (2) 2.5642 (1)
Mn-O1	1.9497 (1) × 2	1.9497 (1) × 2	1.9468 (1) × 2
Mn-O2	2.2643 (1) × 2	2.0232 (1) × 2	2.0186 (1) × 2
Mn-O2	1.8658 (1) × 2	1.8948 (2) × 2	1.9413 (2) × 2
Mn-O1-Mn	153.11 (2) × 2	164.56 (2) × 2	168.52 (1) × 2
Mn-O2-Mn	154.51 (2) × 2	156.84 (2) × 4	162.19 (1) × 4
$W_{Rp}, \%$	14.2	13.8	14.0
$R_p, \%$	10.3	12.3	10.5
χ^2	2.98	2.56	2.33
$R_{Br}, \%$	5.76	4.75	5.1

лографических параметров образцов с данными работы [12,20,21].

Кооперативный эффект Яна-Теллера, обусловленный наличием ионов Mn^{3+} , вызывает орбитальное упорядочение и, как следствие, искажение октаэдров MnO_6 в орторомбической структуре O' -типа. По мере увеличения степени допирования стронцием родительского состава PrMnO_3 значение орторомбической деформации (S) в образцах понижается (табл. 1), что свидетельствует об изменении искажений октаэдров MnO_6 и их наклонов. Это, с одной стороны, является следствием замещения ионов Pr^{3+} (1.179 Å) более крупными ионами Sr^{2+} (1.31 Å).

С другой стороны, допирование приводит к уменьшению концентрации ионов Mn^{3+} за счет увеличения содержания Mn^{4+} вследствие процессов зарядовой компенсации, в рамках модели двойного обмена [23]. Проис-

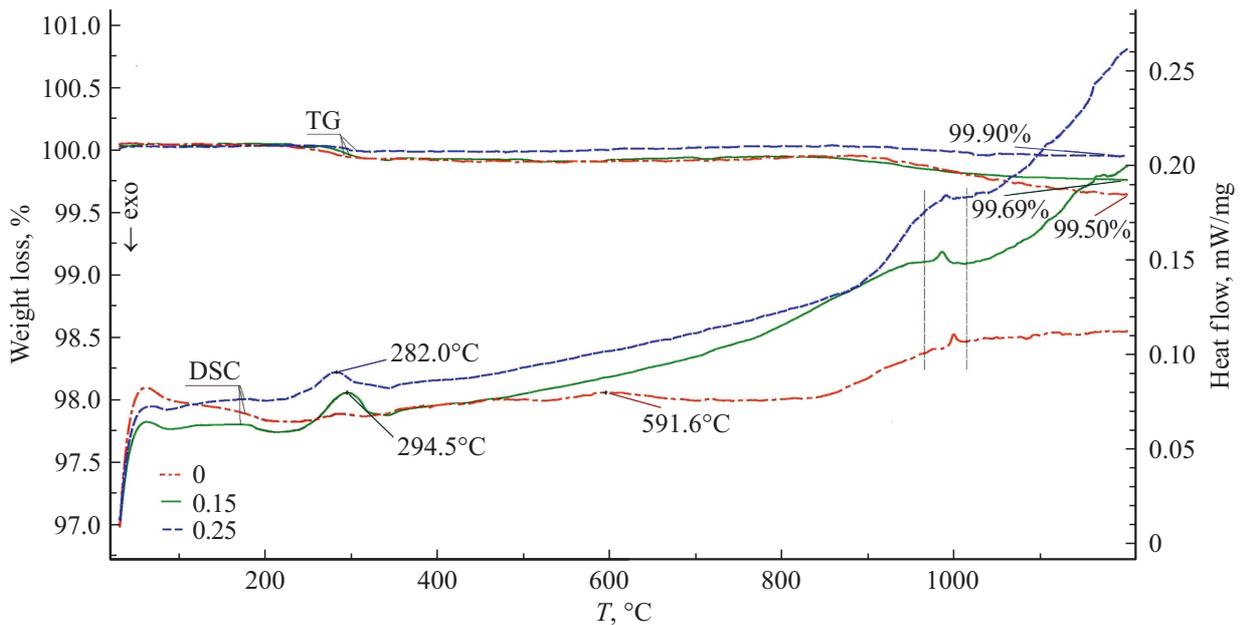


Рис. 2. Термограммы образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$).

ходит переход электрона по связи $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ и образуется пропорциональное степени допирования количество ионов Mn^{4+} (0.53 Å), вместо Mn^{3+} (0.65 Å). Присутствие меньших по размеру ионов Mn^{4+} , способствует увеличению фактора толерантности Гольдшмидта (t) и приводит к стабилизации структуры [24]. Увеличение концентрации допанта Sr приводит к конвергенции значений a и b параметров элементарной ячейки, росту параметра c (табл. 1) и увеличению среднего расстояния Pr/Sr-O и угла связи Mn-O-Mn (табл. 2). Расстояния Mn-O1 остаются практически неизменными, а значения длин связей Mn-O2 сближаются, что свидетельствует об уменьшении искажения октаэдра MnO_6 с ростом концентрации стронция.

Позиционные параметры всех атомов металлов и коэффициенты надежности, рассчитанные методом Ритвелда по данным РФА представлены в табл. 2.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2) и высокотемпературной рентгенографии (рис. 3) исследованы фазовые превращения образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$).

При линейном нагреве образцов фиксируется незначительная убыль массы по данным ТГ (термогравиметрия), в температурном диапазоне от комнатной до 350°C, обусловленная удалением адсорбированной влаги (рис. 2). Последующий нагрев свыше температуры 900°C приводит к потере массы за счет изменения кислородной нестехиометрии образца и образования кислородных вакансий. Наибольшая потеря массы наблюдается у недопированного образца PrMnO_3 , с ростом концентрации допанта Sr потеря массы меньше. Ян-теллеровский переход из орбитально упорядоченной (O') в орбитально разупорядоченную (O) фазу обнаружен для

всех образцов. В зависимости от состава манганита изменяется температура проявления эффекта Яна-Теллера. Для родительского состава он фиксируется в диапазоне температур 550–650°C, наши данные согласуются с данными [20]. Для допированных образцов, ян-теллеровский переход наблюдается в диапазоне 250–350°C и сопровождается эндоэффектами по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2). Следует отметить, что замещение празеодима стронцием приводит к значительному понижению температуры ян-теллеровского перехода.

Причиной этому служит стерический фактор, обусловленный наличием ионов Mn^{4+} , наряду с ионами Mn^{3+} в допированных образцах, которые уменьшают искажения решетки. Подобное поведение зафиксировано для манганитов неодима, допированных барием $x = 0.15$ в работах [25–28]. По данным ДСК в температурном диапазоне 950–1050°C наблюдается эндоэффекты для всех образцов, свидетельствующие о структурном переходе в псевдотетрагональную фазу. Методом высокотемпературной рентгенографии подтвержден ян-теллеровский переход в исследуемых образцах из орбитально упорядоченной — (O') в орбитально-разупорядоченную — (O) фазу (рис. 3). Соотношение параметров элементарной ячейки ($c/\sqrt{2} < a < b$), которое образцы имеют при комнатной температуре изменяется при нагреве и становится следующим: $a < c/\sqrt{2} < b$. Происходит сближение значений параметров a и $c/\sqrt{2}$. При превышении значением параметра $c/\sqrt{2}$ значения параметра a фиксируется ян-теллеровский переход. Последующее увеличение температуры приводит к соотношению значений параметров: $a \approx c/\sqrt{2} < b$, что характеризует переход к псевдо-тетрагональной фазе.

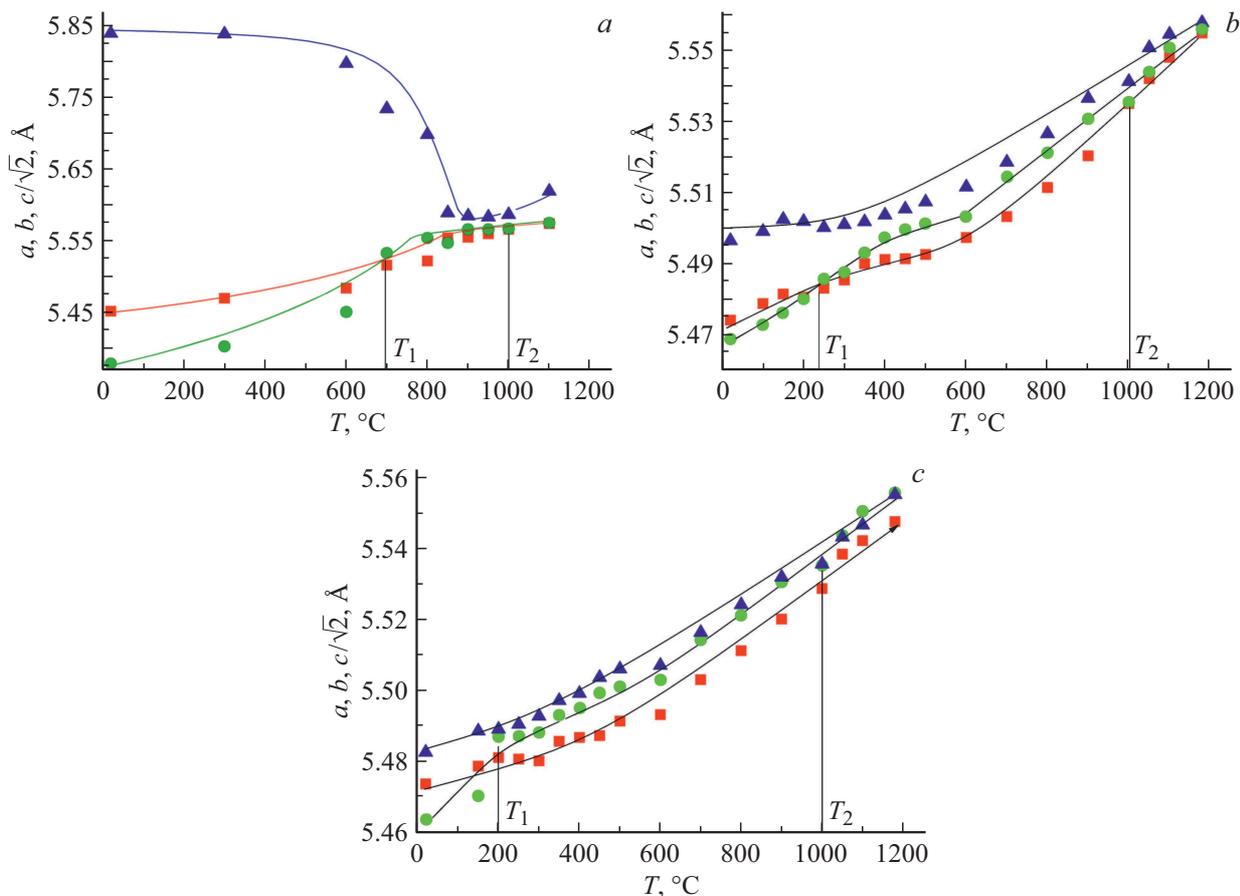


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$): а) PrMnO_3 ; б) $\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$; в) $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$. Обозначения параметров: темные квадраты — a , светлые кружки — $c/\sqrt{2}$, темные треугольники — b .

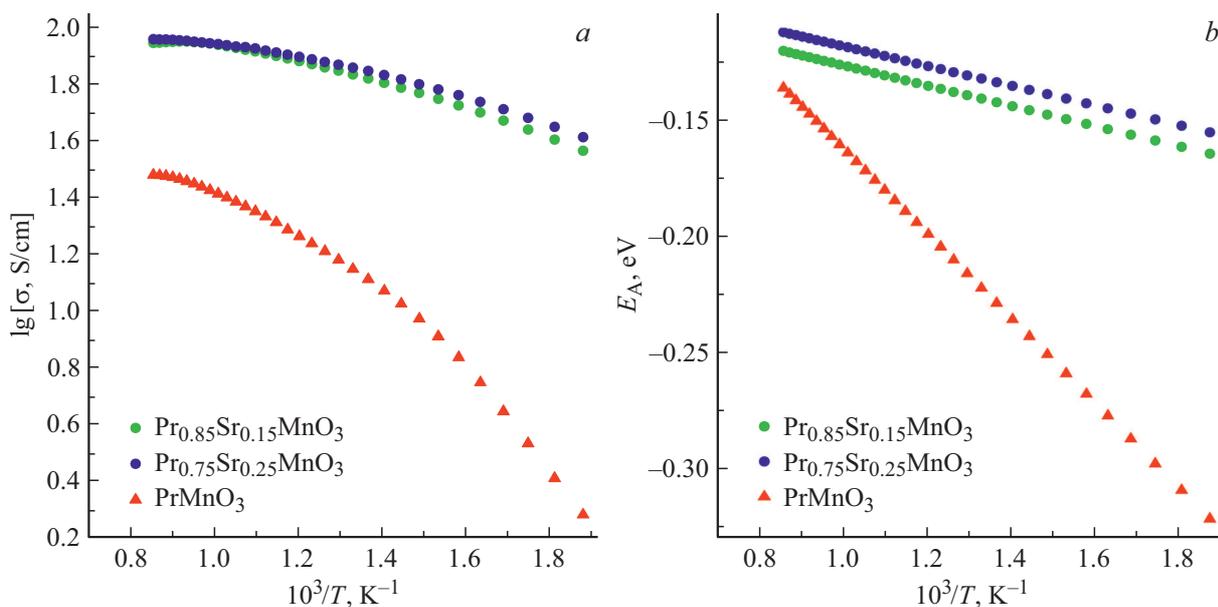


Рис. 4. а) Температурные зависимости электропроводности, б) энергии активации образцов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$).

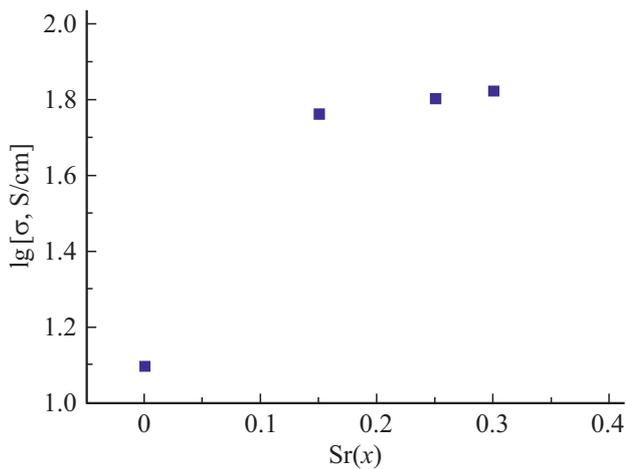


Рис. 5. Изотермическая зависимость ($T = 400^\circ\text{C}$) электропроводности от концентрации стронция в манганитах $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25; 0.3$), данные для $x = 0.3$ [29].

Электропроводность исследуемых манганитов изучена в температурном диапазоне $180 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$. Температурные зависимости электропроводности исследуемых образцов в координатах Аррениуса имеют вид выпуклых кривых (рис. 4, а). Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. Проводимость в манганитах происходит за счет термической активизации скачкообразного перемещения носителей заряда, локализованных в виде поляронов [29]. Значения эффективной энергии активации, рассчитанные из зависимостей $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ возрастают от 0.11 до 0.17 eV для допированных образцов и от 0.14 до 0.38 eV для родительского состава при уменьшении температуры от 900 до 180°C . Кроме того, энергия активации уменьшается с увеличением содержания Sr от 0.23 eV для PrMnO_3 до 0.13 eV для $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$. Подобные значения характерны для поляронного механизма переноса заряда [28]. Значения энергий активации низкотемпературной области кривых более высокие, чем для высокотемпературной (рис. 4, б). Введение двухвалентного катиона стронция в подрешетку трехвалентного иона празеодима, приводит к образованию отрицательных дефектов замещения $\text{Pr}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$, которые могут быть компенсированы положительно заряженными ионами Mn^{4+} , имеющими меньший радиус и большую подвижность. Присутствие меньших по размеру ионов Mn^{4+} , способствует увеличению фактора толерантности Гольдшмидта (t), стабилизации структуры, поэтому полярону требуется меньшая энергия для перехода по связи $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^2 \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Так, значения удельной электропроводности для $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ возросли на порядок по сравнению с родительским PrMnO_3 при температуре 250°C , а при 900°C — в 3 раза и составили 90.5 и 30.1 S/cm, соответственно. Такие высокие значения электропроводности позволяют использовать эти мате-

риалы в качестве электродов для среднетемпературных топливных элементов.

Увеличение электропроводности в среднетемпературной области ($T \leq 450^\circ\text{C}$), можно связать с увеличением термической подвижности носителей заряда. Но, дальнейшее повышение температуры ($T \leq 900^\circ\text{C}$) приводит к выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов (рис. 2), существенному увеличению количества кислородных вакансий и, следовательно, уменьшению концентрации наиболее подвижных электронных дырок, поэтому наблюдается менее выраженный рост электропроводности. Наибольшее увеличение электропроводности наблюдается при введении допанта Sr в концентрации $x = 0.15$ (рис. 5), наблюдается повышение по сравнению с родительским PrMnO_3 на 60%. Увеличение концентрации стронция от $x = 0.15$ до $x = 0.30$ приводит к более медленному росту электропроводности и составляет 11%. Замедление роста электропроводности с увеличением концентрации допанта Sr может быть следствием структурных изменений.

4. Заключение

1. Допирование стронцием родительского состава PrMnO_3 перовскитоподобной структуры в концентрации $x = 0.15; 0.25$ приводит к понижению степени деформации структуры, в результате изменения углов Mn-O1-Mn, Mn-O2-Mn, длин связей марганец-кислород и наклона октаэдра MnO_6 , а также увеличения среднего расстояния Pr/Sr-O.

2. Введение допанта значительно понижает температуру ян-геллеровского перехода из орбитально упорядоченной в орбитально разупорядоченную фазу ($\text{O}' \rightarrow \text{O}$).

3. Манганиты празеодима $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$) имеют полупроводниковый характер проводимости. Введение допанта Sr в концентрации $x = 0.15$ приводит к значительному повышению электропроводности родительского манганита празеодима, особенно заметно при температурах ниже 450°C .

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП „Урал-М“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [2] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Mod. Phys. **73**, 3, 583 (2001).
- [3] Y.-K. Liu, Y.-W. Yin, X.-G. Li. Chin. Phys. B **22**, 087502 (2013).
- [4] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. Jorgensen, S. Short. Phys. Rev. B **67**, 094431 (2003).

- [5] T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh, S. Tarapov, A. Belous, V. Krivoruchko, R. Suhov. *Func. Mater.* **25**, 241 (2018).
- [6] A.-A. Haghiri-Gosnet, J.-P. Renard. *J. Phys. D* **36**, 127 (2003).
- [7] R.J. Soulen, J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey. *Science* **282**, 85 (1998).
- [8] L.W. Martin, R. Ramesh. *Acta Mater.* **60**, 2449 (2012).
- [9] E.V. Tsipis, V.V. Kharton. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1367 (2008).
- [10] C. Sun, U. Stimming. *J. Power Sources* **171**, 247 (2007).
- [11] H.-R. Rim, S.-Ki. Jeung, E. Jung, Ju.-S. Lee. *Mater. Chem. Phys.* **52**, 54 (1998).
- [12] G.Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos. *J. Eur. Ceram. Society* **17**, 1513 (1997).
- [13] M.W. Shaikh, D. Varshney. *Mater. Sci. Semiconduct.Proc.* **27**, 418 (2014).
- [14] W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, M. Ellouze, J.C. Joubert. *Phase Transitions A* **71**, 127 (2000).
- [15] A. Llobet, C. Ritter, C. Frontera, X. Obradors, J.L. Garcia-Muñoz, J.A. Alonso. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 549 (1999).
- [16] S. Sankarajan, K. Sakthipandi, V. Rajendran. *Mater. Res.* **5**, 517 (2012).
- [17] B. Dabrowski, S. Kolesnik, A. Baszczuk, O. Chmaissem, T. Maxwell, J. Mais. *Solid State Chem.* **178**, 629 (2005).
- [18] M.A. Pena, J. Fierro. *Chem. Rev.* **101**, 1981 (2001).
- [19] В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, Л.А. Дуношкина, А.В. Кузьмин. *ФТТ* **64**, 645 (2019).
- [20] K. Knížek, Z. Jirák, E. Pollert, F. Zounová. *J. Solid State Chem.* **100**, 292 (1992).
- [21] S. Hcini, S. Zemni, A. Triki, H. Rahmouni, M. Boudard. *J. Alloys Comp.* **509**, 1394 (2011).
- [22] E. Pollert, S. Krupička, E. Kuzmičová. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982).
- [23] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [24] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais. *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000).
- [25] Л.Б. Ведмидь, О.М. Федорова. *ЖФХ* **94**, 1297 (2020).
- [26] L. Vedmid', O. Fedorova, V. Balakireva, V. Balakirev. *Proc. Appl. Ceram.* **14**, 203 (2020).
- [27] О.М. Федорова, Л.Б. Ведмидь, В.М. Димитров. *Неорган. материалы* **55**, 1087 (2019).
- [28] О.М. Федорова, Л.Б. Ведмидь, Г.А. Кожина, В.Б. Балакирева, В.Ф. Балакирев. *ДАН. Химия. Науки о материалах* **492–493**, 149 (2020).
- [29] T.-L. Wen, H. Tu, Z. Xu, O. Yamamoto. *Solid State Ionics* **121**, 25 (1999).

Редактор Т.Н. Василевская