

Е. А. Чиждова, ассистент; А. И. Клындюк, доцент; Н. С. Красуцкая, студентка;
В. М. Кононович, мл. науч. сотрудник

ВЛИЯНИЕ НЕДОСТАТКА КАТИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРАТА ЛАНТАНА-БАРИЯ

The $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ ferrocuprates using ceramic method had been prepared. It was found that lanthanum deficiency led to the increasing of the unit cell of the lanthanum-barium ferrocuprate and had not influence on its properties. The cationic vacancies formation in the $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -blocks of the $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ phase led to the tetragonal distortion of its crystal structure and decreasing of thermal expansion coefficient and electrical conductivity of the samples due to the charge transport energy increasing in the $-(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ -layers of $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Введение. В последние годы большой интерес к себе привлекают слоистые перовскитные оксиды, к которым относятся сверхпроводящие купраты ($\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} - \text{PЗЭ}$), $\text{Vt}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_2\text{O}_{2n+4}$), магнеторезистивные манганиты $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ и кобальтиты $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, а также феррокупраты ПЗЭ и бария $\text{R}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, в том числе $\text{Y}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, впервые описанный в работе [1].

Тетрагональная структура $\text{Y}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ образована двойными $-(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ -слоями соединенными вершинами четырехугольных пирамид CuO_5 и FeO_5 , ориентированных перпендикулярно оси c ; ионы Ba^{2+} находятся внутри этих слоев, а ионы Y^{3+} – между ними. Удвоение ячейки перовскита происходит за счет упорядочения ионов Ba^{2+} и Y^{3+} вдоль оси c [1]. Вследствие статистического распределения близких по размерам катионов La^{3+} и Ba^{2+} по А-позициям феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ его структура является почти кубической [2, 3] с параметром перовскитной ячейки $a_p = 0,3924$ нм [2], $0,3923$ нм [3].

Слоистые феррокупраты представляют интерес в качестве материалов для химических катализаторов [4, 5] или газовых сенсоров [5–7], при этом улучшения каталитических или сенсорных свойств этих фаз можно добиться путем частичного гетеровалентного замещения катионов, входящих в их состав [4, 7].

Одним из методов регулирования свойств функциональных материалов на основе перовскитов является их самолегирование – направленное создание в них катионной нестехиометрии [8]. Метод основан на способности перовскитов (ABO_3) сохранять свою кристаллическую структуру при образовании до 5–10 % катионных вакансий в их А- или В-подрешетках [9]. Достоинством метода является то, что настройка свойств функциональных материалов производится без увеличения числа компонентов, входящих в их состав.

Ранее нами было изучено влияние катионной нестехиометрии на кристаллическую структуру и физико-химические свойства слоистого феррокупрата иттрия-бария $\text{Y}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ [8, 10]. Целью настоящей работы являлось исследование влияния недостатка катионов на кристал-

лическую структуру, термическое расширение, электропроводность и термоэлектродвижущую силу (термоЭДС) $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Методика эксперимента. Образцы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$, $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$ и $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ получали керамическим методом из La_2O_3 «х. ч.», BaCO_3 «ч.», Fe_2O_3 «ос. ч.» 9–2 и CuO «ос. ч.» 2–4 на воздухе при $T = 1173$ К в течение 40 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Инфракрасные спектры поглощения порошков феррокупратов записывали в таблетированных смесях с KBr «х. ч.» на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот $300\text{--}1500$ cm^{-1} . Содержание в образцах избыточного (слабосвязанного) кислорода (δ) определяли иодометрически.

Для изучения термического расширения, электропроводности и термоЭДС из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе при $T = 1273$ К в течение 5–10 часов.

Термическое расширение керамических образцов исследовали на кварцевом dilatометре с вертикально расположенным кварцевым толкателем на воздухе в интервале температур $300\text{--}1100$ К в динамическом режиме со средней скоростью нагрева-охлаждения $3\text{--}5$ $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Величины коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$. Электропроводность (σ) керамики на основе $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ измеряли 4-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300\text{--}1100$ К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3\text{--}5$ $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найденные экспериментально значения электропроводности керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [11]. Коэффициент термоЭДС (S) образцов определяли относительно серебра в интервале температур $300\text{--}1000$ К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3\text{--}5$ $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в

ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Значения энергии активации электропроводности (E_σ) и термоЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей соответственно $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термопары.

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии отжига при 1273 К все полученные образцы феррокупрата лантана-бария были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели перовскитную структуру, соответствующую структуре $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 1). Содержание кислорода в образцах, по данным иодометрии, было приблизительно одинаковым (табл.), из чего следует, что образование катионных вакансий в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ компенсируется возрастанием средней степени окисления В-катионов (меди и железа) (от +2,97 для $\text{LaBaCuFeO}_{5,47}$ до +2,99–3,02 для остальных образцов).

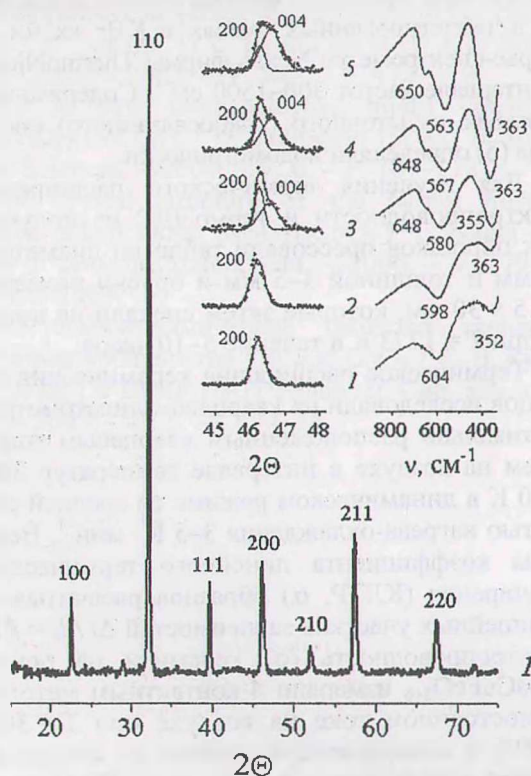


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы и ИК-спектры поглощения феррокупратов лантана-бария состава: $\text{LaBaCuFeO}_{5,47}$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{BaCuFeO}_{5,43}$ (2), $\text{LaBa}_{0,95}\text{CuFeO}_{5,45}$ (3), $\text{LaBaCu}_{0,95}\text{FeO}_{5,44}$ (4), $\text{LaBaCuFe}_{0,95}\text{O}_{5,42}$ (5) (CuK_α -излучение)

Феррокупрат $\text{La}_{0,95}\text{BaCuFeO}_{5,43}$, как и фаза $\text{LaBaCuFeO}_{5,47}$, был кубическим (рис. 1), причем образование катионных вакансий в слоях

$-\text{LaO}_8-$ приводило к закономерному увеличению размера перовскитной ячейки a_p (таблица).

Недостаток катионов в $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_\infty$ -блоках феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводил к тетрагональному искажению его кубической структуры, на что указывает усложнение вида дифрактограмм катиондефицитных образцов. Так, например, в диапазоне углов $46-47^\circ 2\theta$ для этих образцов вместо синглета (200) кубической фазы наблюдается дублет (200) + (004), характерный для тетрагональных феррокупратов (рис. 1). Увеличение средней степени окисления В-катионов приводит к ожидаемому сжатию элементарной ячейки образцов, протекающему преимущественно в направлении, перпендикулярном $-(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ -слоям (таблица).

На ИК-спектрах поглощения образцов (рис. 1) наблюдаются две выраженных полосы поглощения с максимумами при $350-360$ (ν_1) и $560-600$ (ν_2) cm^{-1} , соответствующие деформационным (ν_1) и валентным колебаниям (ν_2) связей $(\text{Cu}, \text{Fe})-\text{O}-(\text{Cu}, \text{Fe})$ в их структуре [12]. ИК-спектры поглощения образцов $\text{LaBaCuFeO}_{5,47}$ и $\text{La}_{0,95}\text{BaCuFeO}_{5,43}$ практически идентичны, что подтверждает вывод о слабом влиянии дефектности подрешетки лантана на структуру феррокупрата лантана-бария, сделанный на основании результатов РФА.

Положение максимума полосы поглощения ν_2 для остальных фаз $\text{LaBa}_{0,95}\text{CuFeO}_{5,45}$, $\text{LaBaCu}_{0,95}\text{O}_{5,44}$, $\text{LaBaCuFe}_{0,95}\text{O}_{5,42}$ по сравнению с фазой $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ последовательно смещается в сторону меньших частот. На ИК-спектрах поглощения этих фаз появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом при 650 (ν_3) cm^{-1} , интенсивность которой возрастает при уменьшении содержания кислорода в образцах. Согласно [12], эта полоса отвечает валентным колебаниям апикального кислорода $(\text{Cu}, \text{Fe})-\text{O}-(\text{Cu}, \text{Fe})$ связей, в то время как полоса ν_2 отвечает валентным колебаниям металл-кислород в базальных $-(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ -слоях. Как видно, образование катионных вакансий в $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_\infty$ -блоках феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к искажению образующих его структур полиэдров BO_n ($\text{B} = \text{Cu}, \text{Fe}$; $n = 5, 6$) – их сжатию вдоль одного из направлений. Таким образом, результаты РФА и ИК-спектроскопии поглощения хорошо согласуются и приводят к одинаковым выводам.

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) для всех исследованных фаз обнаружена аномалия в виде излома при $T^* = 630-725$ К (таблица), обусловленная перестройкой их кислородной подрешетки, сопровождающейся выделением кислорода [2]. Величина T^* для В-дефицитных феррокупратов (630–685 К) близка к таковой для базовой фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (650 К), а для А-дефицитных смещена в сторону более высоких температур (720–725 К).

Значения параметров (a, c , нм) элементарной ячейки, КЛТР ($\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$) и энергий активации процессов электропереноса ($E_\sigma, E_S = E_p, E_m$, эВ) образцов феррокупрата лантана-бария

Образец	a	c	α		T^*, K	E_σ	E_S	E_m
			$T < T^*$	$T^* < T$				
$\text{LaBaCuFeO}_{5,47}$	0,3924	—	1,41	2,04	650	0,07	0,02	0,05
$\text{La}_{0,95}\text{BaCuFeO}_{5,43}$	0,3928	—	1,26	2,09	725	0,11	0,03	0,08
$\text{LaBa}_{0,95}\text{CuFeO}_{5,45}$	0,3924	0,7803	1,40	1,92	720	0,17	0,02	0,15
$\text{LaBaCu}_{0,95}\text{FeO}_{5,44}$	0,3925	0,7794	1,10	1,81	685	0,16	0,03	0,13
$\text{LaBaCuFe}_{0,95}\text{O}_{5,42}$	0,3922	0,7793	1,06	1,68	630	0,17	0,03	0,14

Значения α феррокупратов при $T > T^*$ выше, чем при $T < T^*$, поскольку при $T > T^*$ в КЛТР дополнительный вклад вносит образование кислородных вакансий в структуре $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Величины α феррокупратов лантана-бария с недостатком катионов, в целом, были меньше, чем для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (таблица), что более выражено при $T < T^*$ и хорошо согласуется с результатами работы [13], в которой было показано, что КЛТР перовскитных феррокобальтитов $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается при образовании катионных вакансий в их структуре. Отметим, что наибольшее влияние на КЛТР феррокупрата лантана-бария оказывает образование вакансий в его В-подрешетке (таблица), что согласуется с результатами РФА и ИК-спектроскопии поглощения, согласно которым увеличение энергии металл-кислородных связей наиболее выражено для медь- и железодефицитных образцов (таблица).

Как видно из рис. 2, все изученные фазы, как и исходный $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, являются полупроводниками p -типа, характер электропроводности (σ) которых изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а коэффициент термоЭДС (S) начинает резко возрастать вблизи 750 К, что вызвано термической диссоциацией этих фаз, начинающейся на воздухе вблизи 670 К [2]. Электропроводность фазы $\text{La}_{0,95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ близка к таковой для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, особенно при высоких температурах, тогда как величины σ остальных феррокупратов с недостатком катионов во всем изученном интервале температур были значительно ниже и близки друг к другу. Из полученных результатов следует, что наиболее сильное (и близкое по интенсивности) влияние на величину электрической проводимости слоистых феррокупратов оказывает образование катионных дефектов (вакансий) в их проводящих $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_\infty$ -блоках. Значения коэффициента термоЭДС всех феррокупратов, кроме фазы $\text{LaBaCuFe}_{0,95}\text{O}_{5+\delta}$, во всем исследованном интервале температур были близки (рис. 2). Относительно высокие величины S фазы $\text{LaBaCuFe}_{0,95}\text{O}_{5+\delta}$ обусловлены, возможно, наибольшей степенью дефектности ее кислородной подрешетки (таблица).

Как видно из данных, приведенных в таблице, образование катионных вакансий в структуре феррокупрата лантана-бария приводит к росту E_σ в 1,5–2,5 раза: от 0,07 эВ для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ до, например, 0,17 эВ для $\text{LaBa}_{0,95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Значения энергии активации термоЭДС (E_S) образцов с недостатком катионов составляли 0,02–0,03 эВ, что близко к величине $E_S = 0,02$ эВ базовой фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (таблица).

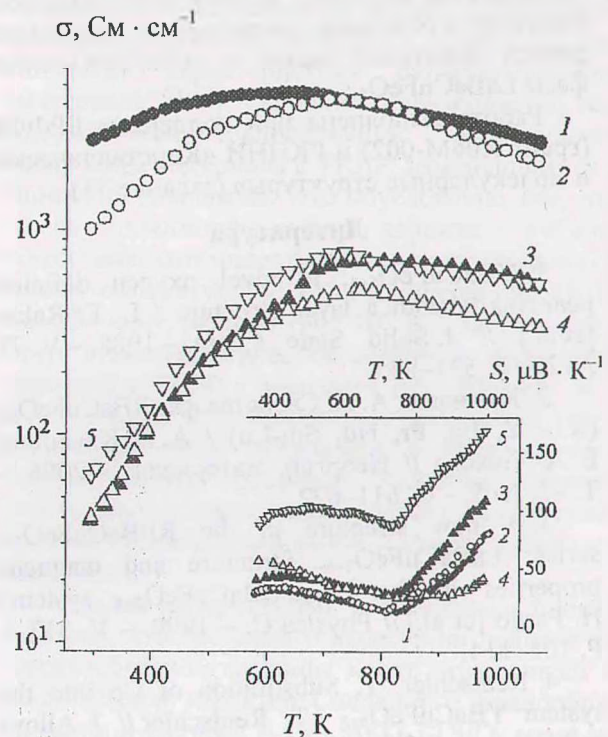


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) и коэффициента термоЭДС (S) керамических образцов феррокупратов состава:

$\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (2),
 $\text{LaBa}_{0,95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{LaBaCu}_{0,95}\text{FeO}_{5+\delta}$ (4),
 $\text{LaBaCuFe}_{0,95}\text{O}_{5+\delta}$ (5)

Описывая электротранспортные свойства слоистых феррокупратов в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМР) [14], из результатов измерений электропроводности и термоЭДС можно определить параметры процессов переноса заряда: энергию возбуждения носителя за-

ряда (E_p , $E_p = E_S$) и энергию активации его переноса (E_m , $E_m = E_\sigma - E_p$). Как видно, образование катионных вакансий в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ слабо влияет на величину энергии возбуждения носителей заряда, приводя к значительному (в 2–3 раза) увеличению энергии активации их переноса, наиболее выраженному для образцов с дефектами в проводящих $[\text{Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_\infty$ -блоках.

Заключение. В работе изучено влияние недостатка катионов на параметры кристаллической структуры, термическое расширение, электропроводность и термоЭДС $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Найдено, что недостаток лантана в образцах приводит к увеличению размера элементарной ячейки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и слабо влияет на его тепло- и электрофизические свойства. Установлено, что образование катионных вакансий в $-\text{[Ba}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5]_\infty$ -блоках $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к тетрагональному искажению его кубической структуры, уменьшению КЛТР и электропроводности образцов, причем последнее обусловлено в основном увеличением энергии переноса носителей заряда в $-(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ -слоях фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант X06M-002) и ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

Литература

1. $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: a novel oxygen deficient perovskite with a layer structure / L. Er-Rakho [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 73, № 2. – P. 531–535.
2. Клындюк, А. И. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // *Неорган. материалы.* – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.
3. A new structure in the $\text{REBaCuFeO}_{5+\delta}$ series: $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Structure and magnetic properties in the $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ system / H. Pardo [et al.] // *Physica C.* – 1999. – V. 313. – P. 105–114.
4. Rentschler, T. Substitution of Co into the system $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ / T. Rentschler // *J. Alloys and Comp.* – 1996. – V. 232. – P. 43–52.
5. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е. А. Чижова [и др.] // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г.* – Минск: БГТУ, 2003. – С. 317–319.
6. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides / A. I. Klyndziuk [et al.] // *Chem. Sens.* – 2004. – V. 20, Suppl. B – P. 854–855.
7. Клындюк, А. И. Сенсорные свойства феррокупратов $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{M}_x)\text{O}_5$ (M – Mn, Co, Ni) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, И. А. Таратын // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в.* – Минск, 2005. – Вып. XIII. – С. 54–58.
8. Клындюк, А. И. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата иттрия-бария / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в.* – Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 39–42.
9. Кольцова, Т. Н. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Т. Н. Кольцова, Г. Д. Нипан // *Журн. неорган. химии.* – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 1944–1947.
10. Клындюк, А. И. Влияние катионного состава феррокупрата YBaCuFeO_5 на его свойства / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2006. – № 2. – С. 5–9.
11. Tripathi, A. K. Electrical transport in rare-earth orthochromites / A. K. Tripathi, H. B. Lal // *Mater. Res. Bull.* – 1980. – V. 15, № 2. – P. 233–242.
12. Raman- and infrared-active phonons in YBaCuFeO_5 : Experimental and lattice dynamics / Y. K. Atanassova [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, № 22. – P. 15201–15207.
13. Kostoglouidis, G. Ch. Properties of A-site-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides / G. Ch. Kostoglouidis, Ch. Ftikos // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 126. – P. 143–151.
14. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т. / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 368 с.