

УДК 54-165.2:536.413:537.31/.32:537.621.4

Е. А. ЧИЖОВА, А. И. КЛЫНДЮК

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРАТА ИТТРИЯ–БАРИЯ
С НЕДОСТАТКОМ КАТИОНОВ**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 12.02.2008)

Феррокупраты $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{PЗЭ}$) [1–4] наряду с манганитами, ферритами, кобальтитами РЗЭ и бария $R\text{BaMe}_2\text{O}_{5.5+\delta}$ ($R - \text{Mn, Fe, Co}$) относятся к семейству слоистых перовскитных оксидов и представляют интерес как материалы для разработки химических катализаторов [5, 6] или газовых сенсоров [6–8]. Улучшения сенсорных свойств феррокупратов, в частности $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$, можно добиться путем частичного гетеровалентного замещения железа никелем ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) или марганцем ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) [6, 8].

Другим способом варьирования свойств перовскитных оксидов является их самолегирование – направленное создание в них нестехиометрии по катионам. Он основан на способности перовскитов (ABO_3) сохранять кристаллическую структуру при образовании до 5–10% вакансий в их А- или В-катионных подрешетках [9, 10]. Для более сложных, чем перовскиты ABO_3 феррокупратов $(\text{YBa})(\text{CuFe})\text{O}_{5+\delta}$ самолегирование можно осуществить также путем взаимозамещения катионов, расположенных в А- ($\text{R}^{3+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$) или В-позициях ($\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) их структуры. Преимущество этого способа состоит в том, что настройка свойств материалов производится без химического усложнения системы (без увеличения числа ее компонентов).

Ранее мы изучали влияние дефицита катионов [11] и взаимозамещения $\text{La}^{3+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ [12] на структуру и свойства фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Влияние взаимозамещения $\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ на структуру, термическое расширение и электрофизические свойства $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ исследовано в [13,14], причем в работе [13] также изучены структура и некоторые свойства феррокупратов $\text{YBaCu}_{1-x}\text{FeO}_{5+\delta}$, $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.01, 0.05$). Цель данной работы – изучение влияния недостатка катионов на кристаллическую структуру, тепло- (термическое расширение), электротранспортные (электропроводность, термо-ЭДС) и магнитные свойства фазы $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Порошки состава $\text{Y}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Y095), $\text{YBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Ba095), $\text{YBaCu}_{0.90}\text{FeO}_{5+\delta}$ (Cu090), $\text{YBaCuFe}_{0.90}\text{O}_{5+\delta}$ (Fe090), $\text{Y}_{1.05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Y105), $\text{YBa}_{1.05}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Ba105), $\text{YBaCu}_{1.05}\text{FeO}_{5+\delta}$ (Cu105), $\text{YBaCuFe}_{1.05}\text{O}_{5+\delta}$ (Fe105) получали керамическим методом из Y_2O_3 (Ит-ОВ), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч. 9–2) и CuO (ос. ч. 9–2) на воздухе при 1173 К [13,14]. Для изучения физико-химических свойств образцов из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе при 1273 К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 XRD (CuK_α -излучение). Инфракрасные спектры поглощения записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet в интервале частот 300–1500 cm^{-1} . Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) определяли при помощи иодометрии ($\Delta\delta = \pm 0.01$). Термическое расширение, электропроводность (σ) и термоэлектродвижущую силу (S) керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [4, 12]. Полученные экспериментально значения электропроводности пересчитывали на нулевую

пористость [12, 15]. Магнитную восприимчивость ранее синтезированных образцов $YBaCuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{0.95}FeO_{5+\delta}$, $YBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$ определяли пондеромоторным методом в магнитном поле $H = 8.6$ кЭ и диапазоне температур 77–950 К.

Исследованный в данной работе феррокупрат $YBaCuFeO_{5.04}$ имел тетрагональную структуру (пр. гр. симм. $P4/mmm$, рис. 1) с параметрами $a = 0.3875(4)$ нм, $c = 0.7669(8)$ нм, что хорошо согласуется с литературными данными: $a = 0.3867$, $c = 0.7656$ нм [1], $a = 0.3878$, $c = 0.7672$ нм [2], $a = 0.3872$, $c = 0.7681$ нм [5], $a = 0.38740(2)$, $c = 0.76676(5)$ нм [16]. Образцы нестехиометричных по катионам феррокупратов иттрия–бария были од-

нофазными (в пределах точности РФА) и имели тетрагональную структуру, соответствующую структуре $YBaCuFeO_{5+\delta}$ (рис. 1). Данные РФА указывают, что были получены катиондефицитные образцы, а не композиты ($0.9 YBaCuFeO_{5+\delta} + 0.05 Y_2BaCuO_5 + 0.05 BaCuO_2$, например, в случае образца Fe090), и что структура $YBaCuFeO_{5+\delta}$ сохраняется при образовании до 5% вакансий в каждой из ее катионных подрешеток (Y, Ba, Cu/Fe). Наши результаты согласуются с данными работы [9], в которой было показано, что на базе купрата $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (родственной фазе $YBaCuFeO_{5+\delta}$) могут образовываться твердые растворы состава $Y_{1\pm 0.15}Ba_{2\pm 0.15}Cu_{3\pm 0.28}O_{7-\delta}$, т. е. при образовании до ≈ 15 , ≈ 7.5 и $\approx 9\%$ вакансий в позициях иттрия, бария и меди соответственно. Параметры a и c нестехиометричных по катионам образцов феррокупрата иттрия–бария изменялись в пределах $0.3873(4)–0.3882(4)$ и $0.7661(8)–0.7674(8)$ нм соответственно, что в пределах погрешности эксперимента совпадает с размерами элементарной ячейки базовой фазы $YBaCuFeO_{5.04}$.

Поскольку образование межзельных катионов для структуры перовскита (ABO_3) нехарактерно, введение дополнительных катионов в А-подрешетку должно сопровождаться образованием катионных вакансий в В-подрешетке и наоборот. Поэтому катионизбыточные образцы следует рассматривать как замещенно-дефицитные, а их формулы записывать так: $(Y_{1.025}Ba_{0.975})(Cu_{0.975}Fe_{0.975})O_{5.18}$ (Y105), $(Y_{0.975}Ba_{1.025})(Cu_{0.975}Fe_{0.975})O_{5.18}$ (Ba105), $(Y_{0.975}Ba_{0.975})(Cu_{1.025}Fe_{0.975})O_{5.18}$ (Cu105) и $(Y_{0.975}Ba_{0.975})(Cu_{0.975}Fe_{1.025})O_{5.18}$ (Fe105).

Содержание кислорода в образцах по данным иодометрии изменялось в пределах $4.92 \leq 5 + \delta \leq 4.99$, т. е. образованием катионных вакансий в феррокупрате иттрия–бария сопровождалось образованием в нем вакансий по кислороду. Содержание Cu^{3+} в катиондефицитных образцах было близко к таковому для $YBaCuFeO_{5.04}$ ($[Cu^{3+}] = 8\%$), за исключением составов Fe090 (14%), Ba105 (10%), Cu105 (4%), Fe105 (3%).

На ИК-спектрах поглощения феррокупратов (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения с экстремумами при 372(2)–380(2) (ν_1), 575(2)–580(2) (ν_2) и 652(2)–654(2) (ν_3) cm^{-1} , соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей металл–кислород в слоях $[Cu(Fe)O_2]$, а также валентным колебаниям апикального кислорода Cu–O–Fe связей (ν_3) в структуре $YBaCuFeO_{5+\delta}$ [17]. Близость значений $\nu_1–\nu_3$ катиондефицитных образцов и фазы $YBaCuFeO_{5.18}$ (рис. 1) указывает на то, что энергия металл–кислородных взаимодействий в феррокупрате иттрия–бария почти не изменяется при образовании в его структуре катионных вакансий.

На кривых $\Delta l/l_0 = f(T)$ для образцов Y095, Ba095 вблизи 525 К обнаружена аномалия в виде излома, сопровождающаяся увеличением коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) от $\approx 1.0 \cdot 10^{-5}$ до $(1.3–1.5) \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (табл. 1). Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ образцов Cu095, Fe095

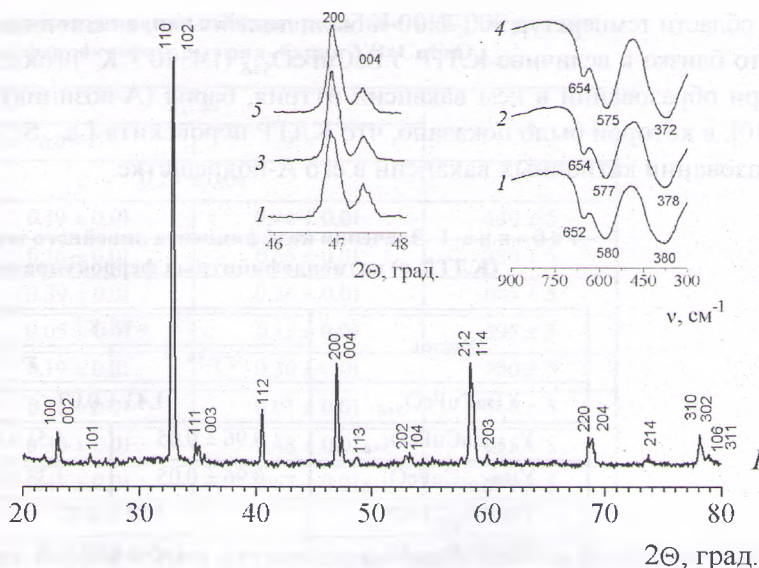


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ($CuK\alpha$ -излучение) и ИК-спектры поглощения феррокупратов $YBaCuFeO_{5.04}$ (1), $YBaCu_{0.95}FeO_{4.99}$ (2), $YBaCu_{0.90}FeO_{4.94}$ (3), $YBaFe_{0.95}CuO_{4.99}$ (4), $YBaCuFe_{0.90}O_{4.92}$ (5)

в области температур 300–1100 К были линейными, а величина их КЛТР составляла $(1.4\text{--}1.5)\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что близко к величине КЛТР $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($1.43\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) (табл. 1). Уменьшение КЛТР $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ при образовании в нем вакансий иттрия, бария (А-позиции) согласуется с результатами работы [10], в которой было показано, что КЛТР перовскита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ уменьшается при образовании катионных вакансий в его А-подрешетке.

Таблица 1. Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) катиондефицитных феррокупратов иттрия-бария

Образец	$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$		T^*, K
	$T < T^*$	$T^* < T$	
$\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$	1.43 ± 0.07		—
$\text{Y}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0.96 ± 0.05	1.51 ± 0.08	525 ± 10
$\text{YBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$	0.96 ± 0.05	1.33 ± 0.05	525 ± 10
$\text{YBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$	1.35 ± 0.07		—
$\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$	1.45 ± 0.07 [13]		—

Все исследованные образцы являлись полупроводниками p -типа (кроме образца Fe105, для которого в области температур 470–730 К $S < 0$) (рис. 2), их проводимость закономерно уменьшалась вследствие образования катионных вакансий (наиболее сильно в позициях бария и железа (рис. 2, а, в)) и возрастала при увеличении содержания в образцах катионов Cu^{3+} , достигая наибольших значений для составов Ba105 ($[\text{Cu}^{3+}] = 10\%$) и Fe090 ($[\text{Cu}^{3+}] = 14\%$) – $(2\text{--}4)\cdot 10^2 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ в интервале температур 900–1000 К. Величины кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) образцов, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, образование катионных вакансий в структуре $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к росту E_A керамики (кроме образцов Ba105 и Fe090, значения E_A которых были аномально низкими), из чего следует, что перенос заряда в дефектных феррокупратах иттрия-бария протекает с большими энергетическими затруднениями.

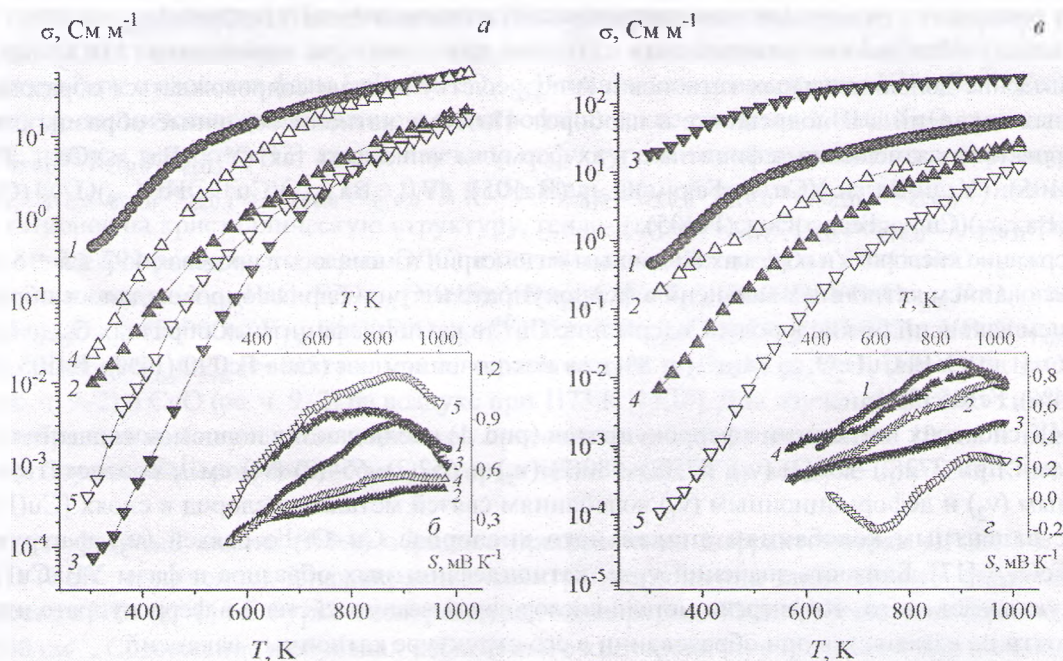


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а, в) и термо-ЭДС (б, г) керамики на основе феррокупрата иттрия-бария: $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{Y}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{YBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{YBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$ (4), $\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ (5), $\text{Y}_{1.05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (6), $\text{YBa}_{1.05}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (7), $\text{YBaCu}_{1.05}\text{FeO}_{5+\delta}$ (8) и $\text{YBaCuFe}_{1.05}\text{O}_{5+\delta}$ (9)

Таблица 2. Значения энергии активации электропроводности (E_A) керамики на основе слоистого феррокупрата иттрия–бария $YBaCuFeO_{5+\delta}$

Образец	E_A , эВ		$T^{\#}$, К
	$T < T^{\#}$	$T^{\#} < T$	
$YBaCuFeO_{5+\delta}$	0.24 ± 0.01		–
$Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$	0.19 ± 0.01	0.44 ± 0.01	440 ± 5
$YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$	0.16 ± 0.01	0.65 ± 0.01	380 ± 5
$YBaCu_{0.90}FeO_{5+\delta}$	0.39 ± 0.01	0.26 ± 0.01	665 ± 5
$YBaCuFe_{0.90}O_{5+\delta}$	0.05 ± 0.01	0.13 ± 0.01	395 ± 5
$Y_{1.05}BaCuFeO_{5+\delta}$	0.19 ± 0.01	0.30 ± 0.01	500 ± 5
$YBa_{1.05}CuFeO_{5+\delta}$	0.11 ± 0.01	0.03 ± 0.01	760 ± 5
$YBaCu_{1.05}FeO_{5+\delta}$	0.30 ± 0.01	0.48 ± 0.01	655 ± 5
$YBaCuFe_{1.05}O_{5+\delta}$	0.47 ± 0.01	0.67 ± 0.01	490 ± 5

Варьирование катионного состава феррокупрата иттрия–бария оказывало сильное влияние как на величину его коэффициента термо-ЭДС (S), так и на вид зависимости $S = f(T)$ (рис. 2, в, з), при этом близкое влияние на термо-ЭДС образцов оказывало образование вакансий в позициях иттрия и меди ($Y_{0.95}$, $Cu_{0.95}$), бария и железа ($Ba_{0.95}$, $Fe_{0.95}$) (рис. 2, в). Объяснить полученные результаты можно, предположив, что феррокупрат иттрия–бария $YBaCuFeO_{5+\delta}$ представляет собой «фазу прорастания», состоящую из нанобластей фаз $Y_2Cu_2O_5$ и $BaFeO_{3-\delta}$. Это предположение косвенно подтверждают результаты измерения термо-ЭДС замещенно-дефицитных феррокупратов ($Me_{1.05}$); как видно (рис. 2, з), термо-ЭДС этих образцов менее чувствительна к природе недостающего катиона из-за статистического распределения катионов в А- и В-подрешетках этих фаз.

На зависимости $1/\chi = f(T)$ феррокупрата $YBaCuFeO_{5+\delta}$ найдено два минимума: вблизи 200 и 450 К (температура Нееля T_N) (рис. 3), соответствующие, согласно [16], фазовым переходам антиферромагнетик (АФМ) II \rightarrow АФМ I и АФМ I \rightarrow парамагнетик (ПМ). Как видно из рис. 3, образование вакансий в позициях железа приводит к увеличению, а в позициях меди к уменьшению температур фазовых переходов слоистого феррокупрата иттрия–бария.

В парамагнитной области зависимость магнитной восприимчивости от температуры для исследованных образцов подчиняется закону Кюри – Вейсса $\chi = \frac{C}{T + \Theta}$, константы которого (C и Θ) приведены в табл. 3. В этой же таблице приведены значения эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}^{теор}$, $\mu_{эфф}^{эксп}$) формульной единицы образца, рассчитанные по формулам:

$$\mu_{эфф}^{эксп} = 2.828 \cdot \sqrt{M \cdot C} \cdot \mu_B, \quad \mu_{эфф}^{теор} = \left(\sum_i \mu_i^2 \right)^{1/2},$$

$$\mu_i = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \cdot \mu_B,$$

где M – молярная масса образца; μ_B – магнетон Бора; μ_i – магнитный момент иона i -й магнитной подсистемы; n – среднее число неспаренных электронов, принадлежащих на один ион каждой подсистемы (меди и железа).

Как видно из данных табл. 3, образование катионных вакансий в В-подрешетке феррокупрата иттрия–бария приводит к уменьшению его эффективного маг-

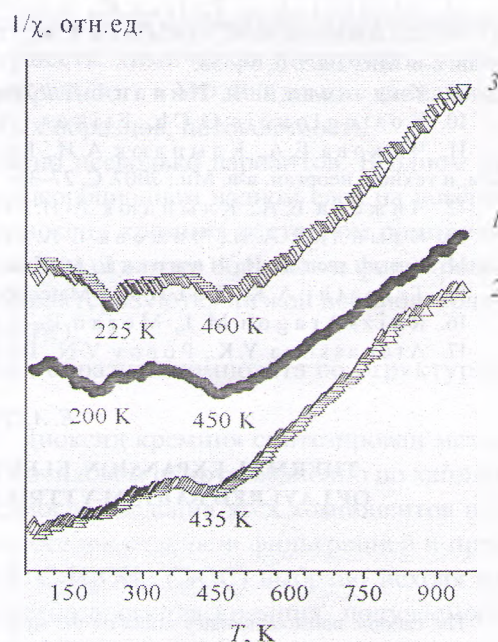


Рис. 3. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi$) феррокупратов $YBaCuFeO_{5.04}$ (1), $YBaCu_{0.95}FeO_{4.99}$ (2), $YBaCuFe_{0.95}O_{4.96}$ (3)

нитного момента, при этом для фазы $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ значения $\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$ и $\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$ совпадают (в пределах погрешности эксперимента), а для катиондефицитных образцов $\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}} \approx 0.88 \mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$, что можно объяснить высокой степенью ковалентности связей Cu–O, Fe–O в их структуре.

Таблица 3. Коэффициенты C и Θ в уравнении Кюри–Вейсса, теоретические ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$) и экспериментальные ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$) значения эффективного магнитного момента, приходящегося на элементарную ячейку феррокуриатов иттрия–бария

Образец	$10^3 \cdot C, \text{см}^3 \cdot \text{Кг}^{-1}$	$\Theta, \text{К}$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{теор}}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}, \mu_B$
$\text{YBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{4.99}$	8.71	-495 ± 5	6.17	5.43
$\text{YBaCuFeO}_{5.04}$	11.6	-840 ± 5	6.19	6.28
$\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{4.96}$	8.17	-465 ± 5	5.95	5.26

Авторы выражают благодарность А. С. Собескому (БГУ) за запись рентгеновских дифрактограмм, Т. И. Баранниковой (БГТУ) за съемку ИК-спектров поглощения и С. С. Дорофсейчику (ОИФТТП НАНБ) за измерение магнитной восприимчивости образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X03M-049, X06M-002).

Литература

1. Er-Rakho L., Michel C., La Corre Ph., Raveau B. // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 73. N 2. P. 531–535.
2. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 166. P. 118–127.
3. Momburú A. W., Marimonda Cunha J. B., Goeta A. E. et al. // *Matéria.* 2003. Vol. 8. N 3. P. 294–301.
4. Клындюк А. И., Чижова Е. А. *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
5. Rentschler T. // *J. of Alloys and Comp.* 1996. Vol. 232. P. 43–52.
6. Чижова Е. А., Клындюк А. И., Петров Г. С. и др. Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. 26–28 ноября 2003 г. (г. Минск). Мн.: БГТУ, 2003. С. 317–319.
7. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S. et al. // *Chem. Sens.* 2004. Vol. 20. Suppl. B. P. 854–855.
8. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Таратын И. А. // *Тр. БГТУ. Вып. XIII. Сер. III. Хим. и технол. неорган. в-в. Мн., 2005. С. 54–58.*
9. Кольцова Т. Н., Нипан Г. Д. // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 12. С. 1944–1947.
10. Kostogloudis G. Ch., Ftikos Ch. // *Solid State Ionics.* 1999. Vol. 126. P. 143–151.
11. Чижова Е. А., Клындюк А. И., Красунская Н. С., Кононович В. М. // *Тр. БГТУ. Вып. XV. Сер. III. Хим. и технол. неорган. в-в. Мн., 2007. С. 27–30.*
12. Чижова Е. А., Клындюк А. И. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2007. № 4. С. 11–15.
13. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2006. № 2. С. 5–9.
14. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Кононович В. М. // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 10. С. 1672–1676.
15. Tripathi A. K., Lal H. B. // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. N 2. P. 233–242.
16. Ruiz-Aragon M. J., Moran E., Amador U. et al. // *Phys. Rev. B.* 1998-II. Vol. 58. N 10. P. 6291–6297.
17. Atanassova Y. K., Popov V. N., Bogachev G. G. et al. // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. N 22. P. 15201–15207.

E. A. CHIZHOVA, A. I. KLYNDYUK

THERMAL EXPANSION, ELECTROTRANSPORT AND MAGNETIC PROPERTIES OF LAYERED BARIUM-YTTRIUM FERROCUPRATE WITH CATION DEFICIENCY

Summary

The cationic nonstoichiometry effect on the structure, thermal expansion, electrical conductivity, thermo-EMF and magnetic susceptibility of yttrium–barium ferrocuprate has been studied. It has been found that unit cell parameters of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ phase remained virtually unchanged upon formation of 5 % vacancies in different cationic sublattices (Y, Ba, Cu/Fe) of its structure. The linear thermal expansion coefficient value of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ derivatives decreases with formation of vacancies in its A-sublattice (Y, Ba). The Neel temperature of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ increases with formation of iron vacancies and decreases with formation of copper vacancies in its structure.