

УДК 54–31:54–165:537.31/.32:536.413

А. И. Клындюк, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Е. А. Чижова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ)**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – РЗЭ)**

Твердофазным методом получены керамические образцы твердых растворов слоистых феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb), изучены их кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено, что оксиды $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа. Показано, что структурные характеристики, кислородная стехиометрия, температурный коэффициент линейного расширения и энергия активации электропроводности слоистых феррокупратов зависят от размеров, а значения электропроводности и термо-ЭДС – от электронной конфигурации входящих в их состав катионов РЗЭ.

The ceramic samples of the layered ferrocuprates $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb) solid solutions were prepared using solid-state reactions method and their crystal structure, oxygen non-stoichiometry, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were studied. It was found, that $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ oxides are the p -type semiconductors. It was shown, that structural characteristics, oxygen stoichiometry, linear thermal expansion coefficient and activation energy of electrical conductivity of layered ferrocuprates depend on sizes of REE cations in their composition, but electrical conductivity and thermo-EMF values depend on electronic configuration of ones.

Введение. Слоистые перовскитоподобные феррокупраты редкоземельных элементов (РЗЭ) и бария рассматриваются как перспективная основа для разработки новых полупроводниковых химических газовых сенсоров [1, 2], электродных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов [3], а также компонентов термоэлектрогенераторов, функционирующих при повышенных температурах [4, 5], что обуславливает значительный интерес к этим соединениям.

Известно, что функциональные характеристики оксидных материалов могут быть значительно улучшены за счет частичного изо- или гетеровалентного замещения катионов в их структуре, в связи с чем разработка методов химической модификации слоистых феррокупратов РЗЭ – бария представляет собой актуальную задачу, имеющую большое научное и практическое значение.

В данной работе исследовано влияние частичного замещения одного РЗЭ другим на кристаллическую структуру, кислородную стехиометрию, тепловое расширение и электрофизические свойства твердых растворов феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb).

Методика эксперимента. Керамические образцы твердых растворов феррокупратов $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ получали из оксидов La_2O_3 (х.ч.), Pr_6O_{11} (х.ч.), Sm_2O_3 (х.ч.), Gd_2O_3 (х.ч.), Yb_2O_3 (х.ч.), CuO (ос.ч. 9–2), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4) и BaCO_3 (ч.) твердофазным методом на воздухе в интервале температур 1173–1273 К по методике [6].

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) определяли при помощи иодометрического титрования.

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экл}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [4–6]. Значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР, α) и энергии активации электропроводности (E_A) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$ и $\ln(\sigma T) = f(1 / T)$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии обжига образцы $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру перовскита – квазикубическую ($a \approx a_p$) для фаз $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ и тетрагонально искаженную типа $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($a \approx a_p$, $c \approx 2a_p$) [7] для твердых растворов $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$. Полученные нами значения параметров кристаллической структуры фаз $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (таблица) находятся в хорошем согласии с литературными данными [6, 9, 10]. Как видно из рис. 1, a , параметр перовскитной ячейки (a_p) и индекс кислородной нестехиометрии (δ) слоистых

Значения параметров кристаллической структуры (a , c , V , a_p), индекса кислородной нестехиометрии (δ) и волновых чисел максимумов поглощения (ν_1 , ν_2 , ν_3) твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$

Состав	δ	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	a_p , нм	ν_1 , см ⁻¹	ν_2 , см ⁻¹	ν_3 , см ⁻¹
$\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,39	0,3894	–	59,05	0,3894	370	553	612
$\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,19	0,3869	–	57,92	0,3869	378	579	608
$\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,08	0,3896	0,7706	116,8	0,3882	372	557	663
$\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	0,02	0,3873	0,7656	114,8	0,3858	366	571	656

феррокупратов РЗЭ – бария закономерно снижаются при уменьшении среднего радиуса катиона РЗЭ, причем зависимость $a_p = f(R_{\text{cp, Ln}^{3+}})$ близка к линейной.

ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ содержали три выраженные полосы поглощения с экстремумами при 366–378 см⁻¹ (ν_1), 553–579 см⁻¹ (ν_2) и 608–663 см⁻¹ (ν_3) (таблица). Согласно [11], эти полосы отвечают деформационным (ν_1) и валентным (ν_2) колебаниям (Cu/Fe)–O–(Cu/Fe) связей в базальных [(Cu/Fe)O₂] слоях и валентным колебаниям (ν_3) апикального кислорода (Cu/Fe)–O–(Cu/Fe) связей в структуре фаз типа YBaCuFeO_{5+δ}. На основании полученных результатов можно заключить, что степень анизотропии металл-кислородных взаимодействий ($\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2$) в тетрагонально искаженных феррокупратах $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\Delta\nu = 85\text{--}106$ см⁻¹) значительно выше, чем в квазикубических фазах $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\Delta\nu = 29\text{--}59$ см⁻¹). Обнаруженная при помощи ИК-спектроскопии поглощения анизотропия кристаллической структуры двух последних оксидов невелика и не

проявляется на рентгеновских дифрактограммах порошков. Таким образом, колебательная спектроскопия поглощения по сравнению с РФА является более чувствительной к небольшим искажениям кристаллической структуры слоистых перовскитоподобных оксидов.

На температурной зависимости относительного удлинения фазы $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ вблизи 650 К наблюдали аномалию в виде излома, сопровождающуюся увеличением ТКЛР с $12,9 \cdot 10^{-6}$ до $17,6 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, которая, согласно [6], обусловлена перестройкой кислородной подрешетки этого оксида и началом выделения слабосвязанного кислорода (δ) из объема образца в газовую фазу. Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ для остальных исследованных феррокупратов были практически линейными, из чего следует, что структурные изменения в исследованном интервале температур в этих оксидах отсутствуют или протекают с незначительной интенсивностью и не могут быть выявлены при помощи дилатометрии. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, б, величина ТКЛР феррокупратов РЗЭ – бария незначительно снижается при уменьшении среднего радиуса катиона РЗЭ.

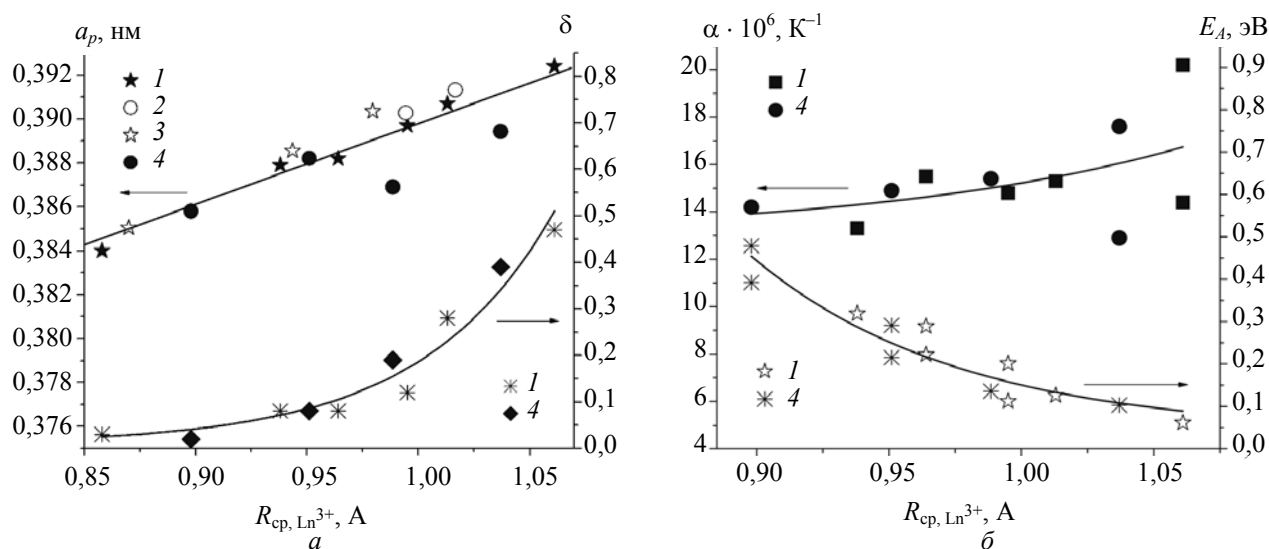


Рис. 1. Зависимости параметра перовскитной ячейки (a_p), индекса кислородной нестехиометрии (δ) (a), ТКЛР (α) и энергии активации электропроводности (E_A) (интервал температур 400–1000 К) (b) слоистых феррокупратов РЗЭ – бария от среднего радиуса катиона в позиции РЗЭ ($R_{\text{cp, Ln}^{3+}}$) [8]:

1 – $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb) [6]; 2 – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ [9]; 3 – $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln', Ln'' – Nd, Sm; Nd, Y; Lu, Y) [10]; 4 – результаты настоящей работы

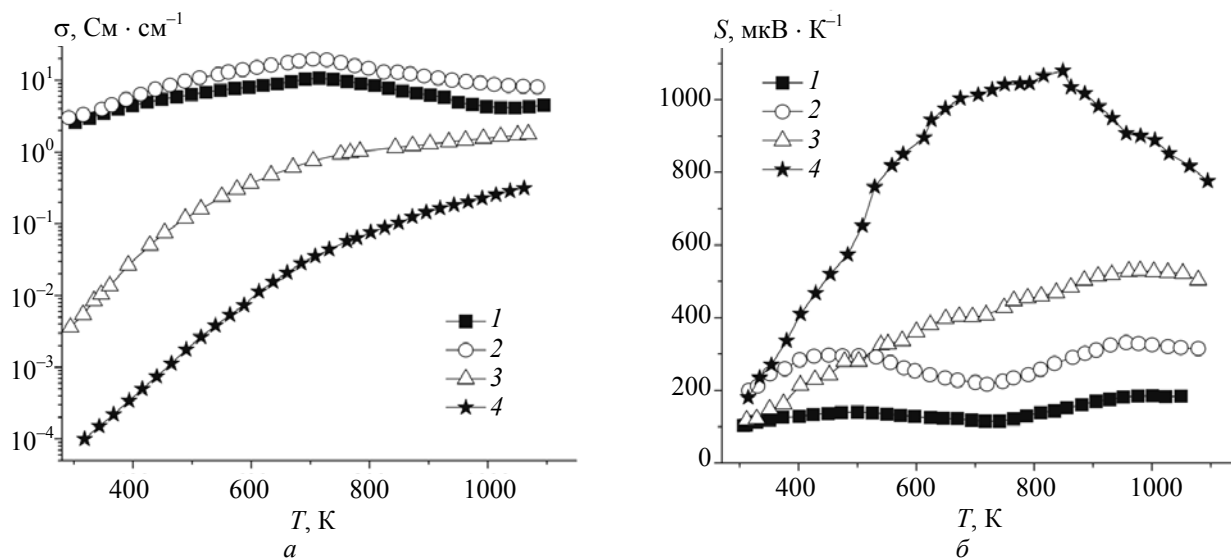


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) твердых растворов $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (4)

Полученные в настоящей работе твердые растворы $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являлись полупроводниками p -типа; для образцов $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ в области температур 700–750 К характер проводимости изменялся на металлический, а термо-ЭДС начинала увеличиваться, что обусловлено выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема образцов в газовую фазу (рис. 2). Величина энергии активации электропроводности фаз $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ изменялась в пределах 0,103–0,479 эВ и увеличивалась при уменьшении среднего радиуса катиона РЗЭ (см. рис. 1, б), что хорошо согласуется с результатами работы [6].

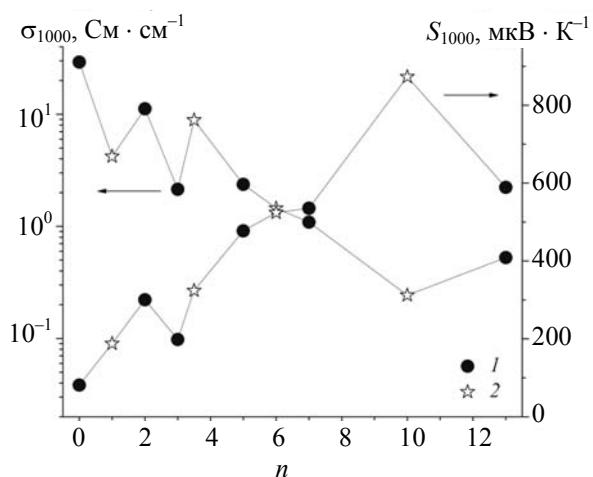


Рис. 3. Зависимости электропроводности (σ_{1000}) и термо-ЭДС (S_{1000}) слоистых феррокупратов РЗЭ – бария от среднего числа f -электронов катиона РЗЭ (n) [8]:
1 – $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb) [4, 6]; 2 – результаты данной работы

Сопоставление результатов, полученных в данной работе, с литературными данными [4, 6] позволяет сделать заключение о том, что электропроводность слоистых феррокупратов РЗЭ – бария, в целом, уменьшается, а термо-ЭДС – повышается с ростом числа f -электронов (n) (уменьшении радиуса) катиона РЗЭ; при этом зависимости $\sigma = f(n)$, $S = f(n)$ носят немонотонный, «пилообразный характер»: значения электропроводности и термо-ЭДС твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, за редкими исключениями*, сильно отличаются от среднерифметического для фаз $\text{Ln}''\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{Ln}'\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 3).

Следует отметить, что электротранспортные характеристики твердых растворов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ также сильно отличаются от свойств их изоэлектронных аналогов: так, например, для $\text{Gd}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Gd^{3+} : $[\text{Xe}]4f^7$, Yb^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{13}$; $n = 10$) при 1000 К $\sigma = 0,243 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $S = 873 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, в то время как для феррокупрата $\text{HoBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ho^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{10}$; $n = 10$) $\sigma_{1000} = 0,678 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$,

* Термо-ЭДС твердого раствора $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($S_{1000} = 188 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) практически равна полусумме термо-ЭДС фаз $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($S_{1000} = 81,5 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) и $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($S_{1000} = 301 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$); причина этого заключается в том, что концентрация носителей заряда («дырок») в слоистых феррокупратах бария – лантана (празеодима) определяется главным образом их кислородной нестехиометрией (δ); величина δ твердого раствора $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ составляет 0,39, что близко к полусумме δ для феррокупратов лантана – бария (0,47) и праеодима – бария (0,28) [6].

а $S_{1000} = 720 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ [4]; для твердого раствора $\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Sm^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$, Gd^{3+} : $[\text{Xe}]4f^7$; $n = 6$) $\sigma_{1000} = 1,45 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для изоэлектронного ему (по РЗЭ) феррокупрата европия – бария $\text{EuBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Eu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$; $n = 6$) $\sigma_{1000} = 0,108 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [6].

Как видно, электротранспортные свойства слоистых феррокупратов РЗЭ – бария сильно зависят от электронной конфигурации входящих в их состав катионов РЗЭ: в частности, проводимость фаз, в состав которых входят катионы РЗЭ с нечетным числом $4f$ -электронов, выше проводимости феррокупратов на основе РЗЭ с четным числом $4f$ -электронов. Отмеченная закономерность сильнее проявляется для фаз, в которых средний заряд катионов переходных металлов (железа и меди) близок к $+2,5$ ($\delta \approx 0$). В то же время, как следует из зависимости $E_A = f(R_{\text{cp,Ln}^{3+}})$ (рис. 1, б), энергетика электропереноса в слоистых феррокупратах в большей степени зависит не от электронной конфигурации, а от размера катиона РЗЭ.

Таким образом, результаты настоящей работы указывают на возможность отдельного регулирования электротранспортных характеристик (величин электропроводности и термо-ЭДС) и энергетика переноса заряда в слоистых феррокупратах РЗЭ – бария путем направленного частичного замещения катионов одного РЗЭ катионами другого РЗЭ в их кристаллической решетке, причем эффективность регулирования возрастает при уменьшении содержания в образцах слабосвязанного кислорода (δ).

Заключение. Керамическим методом получены поликристаллические образцы твердых растворов слоистых перовскитных феррокупратов $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln' , Ln'' – La, Pr, Sm, Gd, Yb), определены параметры их кристаллической структуры и кислородная нестехиометрия, исследованы тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.

Найдено, что фазы $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа. Установлено, что значения структурных характеристик, кислородной нестехиометрии, температурного коэффициента линейного расширения и энергии активации электропроводности слоистых феррокупратов в большей степени зависят от размеров, а величины электропроводности и термо-ЭДС – от электронной конфигурации входящих в их состав катионов РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

Литература

1. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides / L. Bashkirau [et al.] // Chemical Sensors. Suppl. – 2004. – Vol. 20. – P. 304–305.
2. Клындюк, А. И. Сенсорные свойства феррокупратов $\text{YBa}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_5$ (M – Mn, Co, Ni) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, И. А. Таратын // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2005. – Вып. III. – С. 54–58.
3. Electrochemical performances of LaBaCuFeO_{5+x} and LaBaCuCoO_{5+x} as potential cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Q. Zhou [et al.] // Electrochem. Commun. – 2009. – Vol. 11. – P. 80–83.
4. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd–Lu) / А. И. Клындюк // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 2. – С. 237–241.
5. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
6. Клындюк, А. И. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.
7. $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: a Novel Oxygen-Deficient Perovskite with a Layer Structure / L. Er-Rakho [et al.] // J. Solid State Chem. – 1988. – Vol. 73. – P. 531–535.
8. Shannon, R. D. Revised Values of Effective Ionic Radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr. – 1969. – Vol. 25B. – Pt. 5. – P. 946–960.
9. Structure and magnetic properties in the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ system / L. Er-Rakho [et al.] // Solid State Sciences. – 2005. – Vol. 7. – P. 165–172.
10. Moessbauer, TGA and X-Ray Powder Diffraction Study of the Compounds $\text{RE}(1).5\text{RE}(2).5\text{BaCuFeO}_{5+x}$ RE(1), RE(2) = (Nd, Sm), (Nd, Y), Lu, Y) / M. Pissas [et al.] // Proc. of the ICMA-91 (Paris) “Superconductivity Materials Physics and Applications”. – 1991. – P. 263–268.
11. Raman and Infrared-Active Phonons in YBaCuFeO_5 : Experimental and Lattice Dynamics / Y. K. Atanassova [et al.] // Phys. Rev. – 1993. – Vol. 47. – P. 15201–15207.

Поступила 03.03.2013