

## НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 54-165+537.31/.32+536.413

А. И. КЛЫНДЮК, Е. А. ЧИЖОВА

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНА, БАРИЯ НА СВОЙСТВА  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ 

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 20.03.2007)

Одной из широко изучаемых в последние годы групп соединений – это двойные перовскиты  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ , среди которых магнеторезистивные ферромолибдаты ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [1]), манганиты ( $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma} \equiv (\text{R}, \text{Ba})_2\text{Mn}_2\text{O}_{6-\gamma}$  ( $\text{R} - \text{PЗЭ}$ ) [2]), а также феррокупраты ПЗЭ и бария ( $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta} \equiv (\text{R}, \text{Ba})_2(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$  [3]), являющиеся возможными материалами для разработки новых химических катализаторов [4] или газовых сенсоров [5, 6].

Относящийся к последним слоистый феррокупрат  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  впервые был описан в работе [7] как представитель широкого ряда твердых растворов  $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,75-x/2+\delta}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,8$ ). Согласно данным [7], фаза  $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{2,665}$  имеет кубическую структуру ( $a_c = 0,39256(6)$  нм), парамагнитна (температура Нееля  $T_N = 70$  К [8]) и является полупроводником  $p$ -типа [3,7].

В литературе описаны структурные и магнитные характеристики твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  [8],  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  [9]. Нами ранее было изучено влияние изовалентного замещения бария стронцием, кальцием или магнием, а также железа – марганцем, кобальтом или никелем на кристаллическую структуру, термическую стабильность, тепло- и электрофизические свойства твердых растворов  $\text{La}(\text{Ba}, \text{Me})\text{CuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ) [10],  $\text{LaBaCu}(\text{Fe}, \text{Me})\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Me} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) [11].

В данной работе исследовано влияние замещения А-катионов ( $\text{La}^{3+}, \text{Ba}^{2+}$ ) на структуру, термическое расширение, электропроводность и термоэлектродвижущую силу феррокупрата лантана–бария  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ .

Порошки  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Me} - \text{Ce}, \text{Pr}$ ),  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{LaBa}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  получали керамическим методом [3, 10] из  $\text{La}_2\text{O}_3$  (х. ч.),  $\text{CeO}_2$  (CeO–Л),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (х.ч.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{BaCO}_3$  (ч.),  $\text{SrCO}_3$  (ч.),  $\text{CaCO}_3$  (ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 9–2) и  $\text{CuO}$  (ос. ч. 2–4) на воздухе при  $T = 1173$  К в течение 40 ч. Для изучения физико-химических свойств образцов 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 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометрах ДРОН–3 и Bruker D8 XRD ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Погрешность определения параметра перовскитной ячейки феррокупратов составляла  $\Delta a = \pm 0,0004$  нм. Содержание в образцах избыточного кислорода ( $\delta$ ) определяли иодометрически ( $\Delta(\delta) = \pm 0,01$ ). Инфракрасные спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с  $\text{KBr}$  (х. ч.) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот  $300\text{--}1500$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta(\text{н}) = \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$ ). Методики исследования термического расширения, электропроводности и термоэлектродвижущей силы (термо–ЭДС) керамических образцов

описаны в работах [3, 12]. Значения электропроводности керамики, которые получены экспериментально, пересчитывали на нулевую пористость по методике [13].

Полученные в работе образцы твердых растворов на основе феррокупрата лантана–бария были однофазными, в пределах точности РФА, и имели структуру, соответствующую структуре кубического  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ . Как видно из данных, приведенных в таблице, совместное замещение катиона бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ) меньшими по размеру катионами стронция ( $\text{Sr}^{2+}$ ) и кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (для к. ч. = 12  $R_{\text{Ba}^{2+}} = 0,160$  нм,  $R_{\text{Sr}^{2+}} = 0,144$  нм,  $R_{\text{Ca}^{2+}} = 0,135$  нм [14]) приводит к закономерному уменьшению элементарной ячейки феррокупрата лантана–бария. Величины параметра перовскитной ячейки ( $a$ ) остальных твердых растворов практически не отличались от размера элементарной ячейки фазы  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ , что объясняется близостью ионных радиусов замещающих и замещаемых катионов [14]. Определенные в данной работе параметры перовскитной ячейки фаз  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ,  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  хорошо согласуются с приведенными в работах [8, 10] значениями параметров кристаллической структуры твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  [8] и  $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$  (Me – Sr, Ca) [10].

**Значения параметра перовскитной ячейки ( $a$ , нм), температуры излома на зависимости  $\Delta I/I_0 = f(T)$  ( $T^*$ , К), величин КЛТР ( $\alpha \cdot 10^6$ ,  $\text{K}^{-1}$ ) и энергий активации процессов электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S = E_p$ ,  $E_m$ ) твердых растворов на основе феррокупрата лантана–бария**

Образец	$a$ , нм	$T^*$ , К	$\alpha \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$		$E_\sigma$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ
			( $T < T^*$ )	( $T > T^*$ )			
$\text{LaBaCuFeO}_{5,47}$	0,3924	650	14,1	20,4	0,07	0,02	0,05
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5,46}$	0,3923	660	16,2	19,3	0,13	0,04	0,09
$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5,45}$	0,3921	660	16,7	21,4	0,13	0,03	0,10
$\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5,47}$	0,3920	—	16,5		0,15	0,03	0,12
$\text{LaBa}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{CuFeO}_{5,43}$	0,3921	690	14,3	17,5	0,16	0,03	0,13
$\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5,42}$	0,3912	660	14,4	18,4	0,12	0,01	0,11

Согласно данным иодометрии, содержание в образцах избыточного кислорода составляло  $\delta = 0,42\text{--}0,47$  (таблица), из чего следует, что средняя степень окисления В-катионов (меди и железа) в феррокупрате лантана бария составляет +2,97, почти не изменяется при замещении  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+}$  (+2,95),  $\text{K}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$  (+2,96), увеличивается при замещении  $\text{K}^+ \rightarrow \text{La}^{3+}$  (+3,02) и уменьшается при замещении  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{La}^{3+}$  (+2,91), ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )  $\rightarrow \text{Ba}^{2+}$  (+2,92).

Пористость керамических образцов феррокупратов незначительно увеличивалась при замещении  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+}$  и уменьшалась во всех остальных случаях, при этом наиболее сильное положительное влияние на спекаемость образцов оказывало введение в исходную шихту карбоната калия ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

На ИК–спектрах поглощения  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  и твердых растворов на его основе наблюдаются две выраженных полосы поглощения с экстремумами следующими: при 352 и 347–361 ( $\nu_1$ ), 604 и 579–598 ( $\nu_2$ )  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационным ( $\nu_1$ ) и валентным колебаниям ( $\nu_2$ ) связей (Cu, Fe)–O–(Cu, Fe) в структуре феррокупрата лантана–бария [3, 10]. Результаты ИК–спектрокопии указывают на то, что энергия связей металл–кислород во всех замещенных феррокупратах меньше, чем в исходном  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ .

На зависимостях  $\Delta I/I_0 = f(T)$  для всех А-замещенных феррокупратов, кроме фазы  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ , наблюдается характерная аномалия в виде излома при  $T^* = 660\text{--}690$  К (таблица), связанная с перестройкой их кислородной подрешетки, что сопровождается выделением кислорода из образцов [3, 10]. Как видно, величина  $T^*$  для А-замещенных феррокупратов близка к  $T^*$  для базовой фазы –  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (650 К). В высокотемпературной области ( $T > T^*$ ) величины  $\alpha$  образцов выше, чем в низкотемпературной ( $T < T^*$ ). Данный факт обусловлен тем, что при  $T > T^*$  в термическое расширение образцов дополнительный вклад вносит образование кислородных вакансий в структуре  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  [3]. Величины КЛТР твердых растворов на основе феррокупрата лантана–бария были, как правило, выше, чем для незамещенной фазы (таблица), что сильнее выра-

жено в низкотемпературной области ( $T < T^*$ ). Результаты дилатометрии хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии поглощения, согласно которым, энергии связей металл-кислород в А-замещенных феррокупратах меньше, чем в  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ .

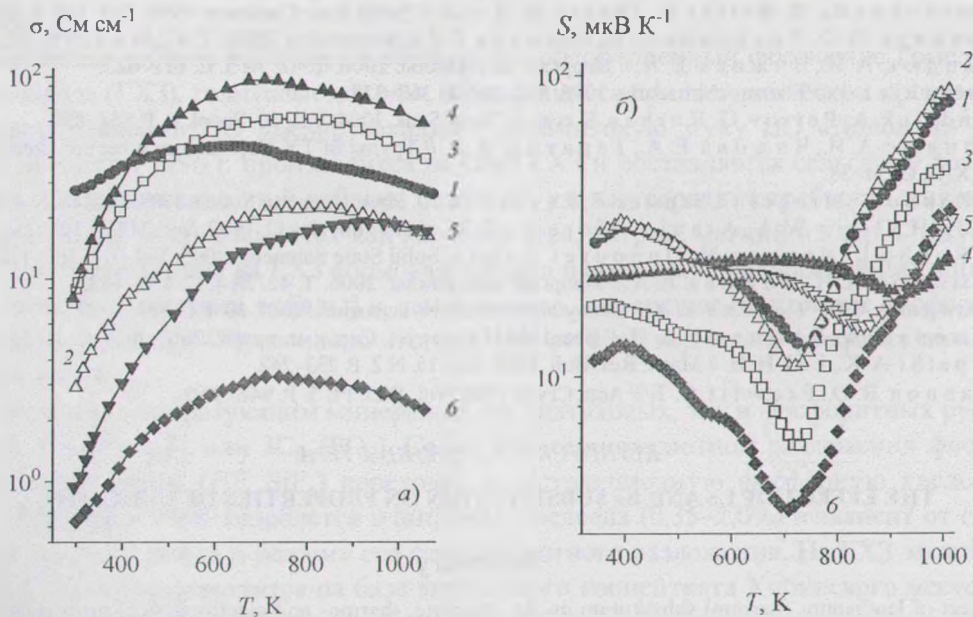
Отметим, что найденное в данной работе значение КЛТР фазы  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  ( $14,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $T = 300-600 \text{ K}$ ) является промежуточным между величинами  $\alpha$  твердых растворов  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  и  $\text{LaBa}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ , изученных нами ранее:  $\alpha = 15,8 \cdot 10^{-6}$  и  $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для того же интервала температур [10].

Отсутствие аномалий на зависимости  $\Delta l/l_0 = f(T)$  для фазы  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  может быть обусловлено тем фактом, что вследствие значительного разупорядочения ее катионной подрешетки (КЛТР этой фазы  $\alpha \approx 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что достаточно велико для слоистых феррокупратов) образование кислородных вакансий в структуре этой фазы слабо сказывается на величине ее КЛТР.

Как видно из рисунка, А-замещенные феррокупраты являются полупроводниками  $p$ -типа, электропроводность ( $\sigma$ ) которых при повышенных температурах начинает уменьшаться, а коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) резко увеличиваться, что обусловлено термической диссоциацией этих фаз, на воздухе начинающейся при  $T \approx 670 \text{ K}$  [3]. Электропроводность твердых растворов  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  и  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  при повышенных температурах больше, чем у  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ , тогда как величины  $\sigma$  остальных образцов во всем изученном интервале температур были значительно ниже, чем для незамещенного феррокупрата лантана-бария. Низкие значения  $\sigma$  твердого раствора  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  обусловлены, видимо, донорным характером замещения  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ , приводящим к уменьшению концентрации носителей заряда – «дырок». Соответственно, акцепторное замещение  $\text{K}^+ \rightarrow \text{La}^{3+}$  приводит к увеличению концентрации «дырок», а следовательно, и электропроводности феррокупрата лантана-бария, которая для  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  достигает значения  $\approx 100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  вблизи 700 К.

Величина проводимости феррокупрата  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  оказалась аномально низкой по сравнению со значениями  $\sigma$  твердых растворов  $\text{LaBa}_{0,75}\text{Me}_{0,25}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) [10]. Для объяснения причин обнаруженной аномалии необходимо проведение дальнейших исследований.

Значения коэффициента термо-ЭДС всех А-замещенных образцов феррокупрата лантана-бария были несколько ниже, чем для базовой фазы  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (рисунок), при этом температура



Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) феррокупрата лантана-бария  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (1) и твердых растворов на его основе:  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  (2),  $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  (3),  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  (4),  $\text{LaBa}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  (5),  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  (6)

изменения знака (с «-» на «+») температурного коэффициента термо-ЭДС ( $\frac{\partial S}{\partial T}$ ) для  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  составляла 745 К, увеличивалась при замещении  $\text{K}^+ \rightarrow \text{La}^{3+}(\text{Ba}^{2+})$  (920 (840) К) и уменьшалась во всех остальных случаях (до 710–730 К).

Значения энергии активации электропроводности ( $E_{\sigma}$ ) А-замещенных феррокупратов лантана-бария, рассчитанные из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  ( $T < 750$  К,  $\delta \approx \text{const}$ ), приведены в таблице. Как видно, для исследованных твердых растворов энергия активации проводимости составляет  $E_{\sigma} = 0,12\text{--}0,16$  эВ, что примерно вдвое превышает соответствующую величину для  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ . Величина энергии активации термо-ЭДС ( $E_S$ ) фазы  $\text{LaBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{CuFeO}_{5+\delta}$  была несколько меньше, а для остальных образцов больше, чем для  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ .

Соотнося энергию активации термо-ЭДС ( $E_S$ ) с энергией возбуждения носителя заряда ( $E_p$ ) в проводящих  $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2-$  слоях феррокупрата лантана-бария [12], на основании результатов измерений электропроводности и термо-ЭДС можно определить величину энергии активации переноса носителей заряда ( $E_m$ ):  $E_m = E_{\sigma} - E_p$ . Как видно из приведенных в таблице данных, энергия активации переноса носителей заряда А-замещенных феррокупратов лантана-бария в 2–2,5 раза выше, чем для  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ , что, очевидно, обусловлено образованием дефектов замещения в кристаллической структуре этой фазы.

Таким образом, в работе исследовано влияние замещения в А-подрешетке феррокупрата лантана-бария на кристаллическую структуру, тепло- и электрофизические свойства образующихся при этом фаз. Найдено, что КЛТР А-замещенных феррокупратов выше, чем для базовой фазы. Установлено, что электропроводность  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  уменьшается при донорном и увеличивается при акцепторном замещении лантана, достигая вблизи 700 К значения  $\approx 10^2$  См·см<sup>-1</sup> для феррокупрата  $\text{La}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ . Показано, что образование дефектов замещения в А-подрешетке фазы  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  приводит к увеличению энергии активации переноса носителей заряда в  $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2-$  слоях феррокупрата лантана-бария независимо от характера замещения (донорный или акцепторный).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х03М–049) и Государственной комплексной программы научных исследований «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

## Литература

1. Garcia-Landa B., Ritter C., Ibarra M. R. et al. // Solid State Commun. 1999. Vol. 110. P. 435–438.
2. Троянчук И. О., Труханов С. В., Шимчак Г. // Кристаллогр. 2002. Т. 47. № 4. С. 716–723.
3. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
4. Rentschler T. // Thermochim. Acta. 1996. Vol. 284. P. 367–378.
5. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S. et al. // Chem. Sens. 2004. Vol. 20. Suppl. B. P. 854–855.
6. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Таратын И. А. // Труды БГТУ. Сер. химии и технол. неорган. в-в. Мн., 2005. Вып. XIII. С. 54–58.
7. Er-Rakho L., Michel C., Studer F., Raveau B. // J. Phys. Chem. of Solids. 1987. Vol. 48. N 4. P. 377–382.
8. Pardo H., Ortiz W. A., Araujo-Moreira F. M. et al. // Physica C. 1999. Vol. 313. P. 105–114.
9. Er-Rakho L., Nguyen N., Ducouret A. et al. // Solid State Sciences. 2005. Vol. 7. P. 165–172.
10. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 436–442.
11. Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Огнеупоры и технич. керамика. 2007. № 4. С. 12–17.
12. Чижова Е. А., Клындюк А. И. // Весці ІАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 11–15.
13. Tripathi A. K., Lal H. B. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. N 2. P. 233–242.
14. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. 1969. Vol. B25. Pt. 5. P. 946–960.

KLYNDYUK A. I., CHIZHOVA YE. A.

## THE EFFECT OF La AND Ba SUBSTITUTION ON PROPERTIES OF $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$

### Summary

The effect of lanthanum (barium) substitution on the structure, thermo- and electrophysical properties of the layered lanthanum-barium ferrocuprate has been studied. It has been found that substitution in the А-sublattice of  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  leads to increasing of thermal expansion coefficient and charge transport activation energy in the  $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2-$  layers of the lanthanum-barium ferrocuprate. Electrical conductivity of the samples decreased with donor substitution and increased with acceptor substitution of lanthanum in  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ .