

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 54-165.2:537.311.32:536.413

**ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$ И $(Y_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$**

© 2008 г. А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, В. М. Кононович

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 14.08.2007 г.

Изучено влияние взаимозамещения $Y^{3+} \longleftrightarrow Ba^{2+}$, $Cu^{2+} \longleftrightarrow Fe^{3+}$ на структуру, термическое расширение, электропроводность и термоэлектродвижущую силу слоистого феррокупрата $YBaCuFeO_{5+\delta}$. Установлено образование твердых растворов $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$ при $0.45 \leq x \leq 0.55$. Найдено, что параметры элементарной ячейки, коэффициент термического расширения и индекс кислородной нестехиометрии (δ) фазы $YBaCuFeO_{5+\delta}$ практически не изменяются при варьировании ее катионного состава. Электропроводность слоистого феррокупрата иттрия-бария возрастает, а энергия активации электропроводности уменьшается при замещении $Ba^{2+} \longrightarrow Y^{3+}$, $Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ (при увеличении содержания в образцах Cu^{3+}). Обнаружено, что термо-ЭДС керамики уменьшается при отклонении ее состава от стехиометрического по катионам ($YBaCuFeO_{5+\delta}$).

Феррокупраты $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, PЗЭ$) [1–3] вместе с манганитами, ферритами и кобальтитами РЗЭ и бария $RBaMe_2O_{5.5\pm\delta}$ ($R = Mn, Fe, Co$) [4–6] являются представителями слоистых перовскитных оксидов и представляют интерес как материалы для химических катализаторов [7] или полупроводниковых сенсоров газов [8, 9], при этом улучшения каталитических и сенсорных свойств феррокупратов можно добиться путем частичного гетеровалентного замещения входящих в их состав катионов [7–9].

Одним из способов настройки свойств перовскитов является их самолегирование – направленное создание в них катионной нестехиометрии. Способ базируется на способности перовскитных оксидов сохранять свою структуру при образовании до 5–10% катионных вакансий в их А- или В- подрешетках [10, 11], а также при взаимозамещении катионов, расположенных в А- ($R_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_{7-\delta}$, $R = Y$ [12], La [13]) или В-позициях ($YBa(Co_{1-x}Cu_x)_2O_{5+\delta}$ [14]) их структуры. Основным достоинством способа является то, что изменение свойств материалов производится без увеличения числа компонентов, входящих в их состав, т.е. без химического усложнения системы.

Авторы [1], исследовав систему $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$, установили образование феррокупрата иттрия-бария только при $x = 0.5$, т.е. $YBaCuFeO_{5+\delta}$. В [15] с учетом результатов исследования влияния высокого давления на структуру и свойства $BaY(Cu_{0.5}Fe_{0.5})_2O_{5+\delta}$ [16] пределы растворимости меди в феррокупрате иттрия-бария были расширены до соотношения $Cu : Fe = 0.7 : 0.3$, при этом для стабилизации фазы с большим содержанием меди наряду с высоким давлением проводили одновременное замещение $La^{3+} \longrightarrow Ba^{2+}$, таким образом,

фаза с соотношением $Cu : Fe = 0.7 : 0.3$ описывается формулой $(Ba_{0.6}La_{0.4})Y(Cu_{0.7}Fe_{0.3})_2O_{5+\delta}$ [15].

Установлено образование протяженных рядов твердых растворов на основе феррокупрата лантана-бария $LaBaFeCuO_{5+\delta}$: $(La_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$ ($0.45 \leq y \leq 0.60$) [17, 18] и $LaBa(Fe_{1-x}Cu_x)_2O_{5.5-x+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$) [19].

Сопоставление результатов [17–19] с данными [12, 13] указывает на возможность расширения области существования феррокупрата иттрия-бария по обе стороны от соотношения $Cu : Fe = 1 : 1$ без использования техники высокого давления и компенсации заряда путем гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} или Ba^{2+} , что и было показано в работе [20], в которой были получены (при $p = 1$ атм) и охарактеризованы твердые растворы $YBaCu_{1.05}Fe_{0.95}O_{5+\delta}$, $YBaCu_{0.95}Fe_{1.05}O_{5+\delta}$.

В данной работе установлена область существования твердых растворов $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$, показана возможность образования твердых растворов $(Y_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$, а также исследовано влияние взаимозамещения меди и железа, иттрия и бария на параметры кристаллической структуры, термическое расширение, электропроводность и термоэлектродвижущую силу слоистого феррокупрата иттрия-бария $YBaCuFeO_{5+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки феррокупратов состава $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$ ($x = 0.00, 0.125, 0.25, 0.35, 0.40, 0.45, 0.475, 0.5, 0.525, 0.55, 0.60, 0.65, 0.75, 0.875, 1.00$) и $(Y_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$ ($y = 0.475, 0.525$) 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 1173–1273 К в течение 40–60 ч. Для изу-

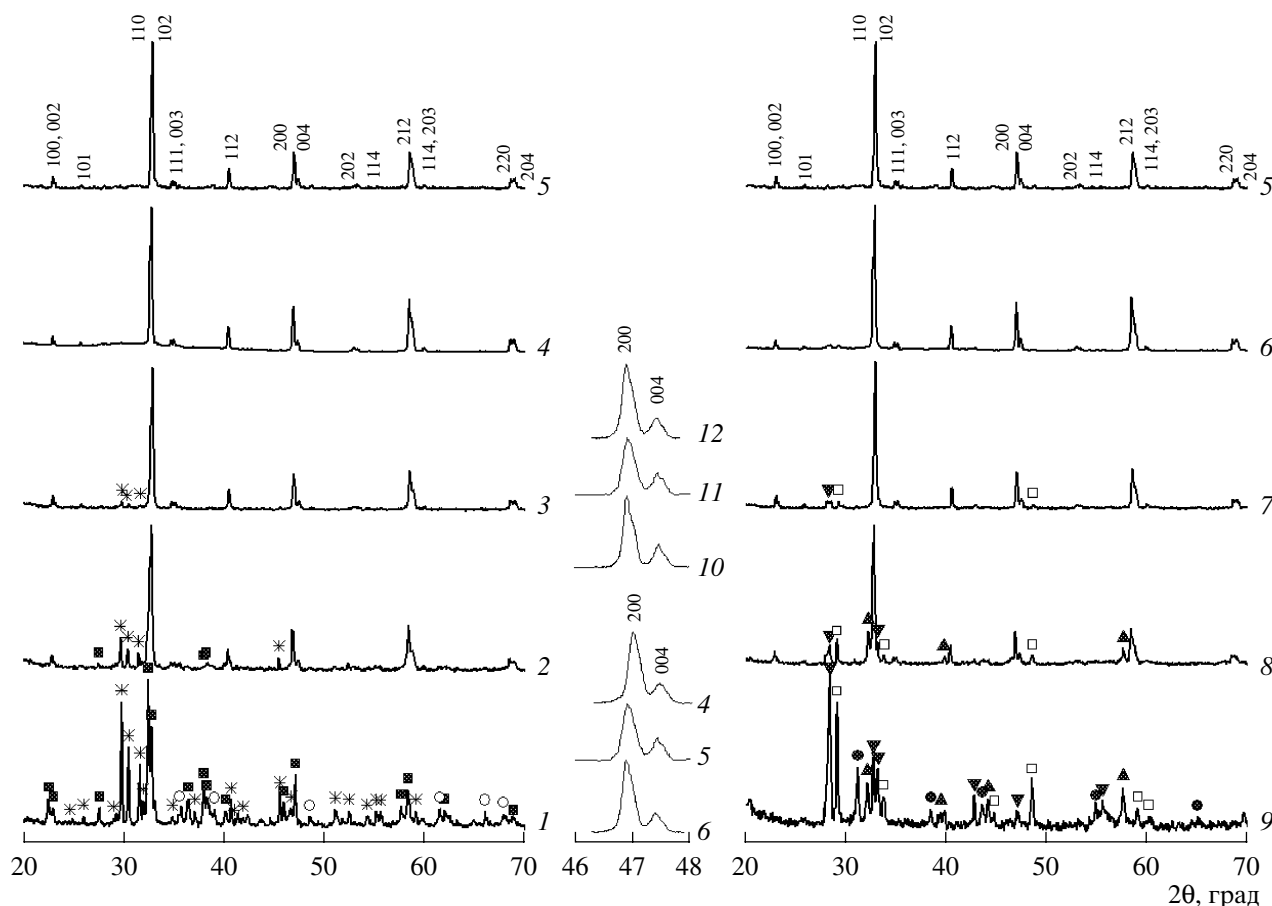


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков феррокупратов состава $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0.00$ (1), 0.25 (2), 0.40 (3), 0.45 (4), 0.50 (5), 0.55 (6), 0.60 (7), 0.75 (8), 1.00 (9) и $(\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_y)_2\text{CuFeO}_{5+\delta}$: $y = 0.475$ (10), 0.500 (11), 0.525 (12). Сопутствующие фазы отмечены символами: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (■), Y_2BaCuO_5 (*), CuO (○), $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ (▲), BaFe_2O_4 (▼), Y_2O_3 (□), $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$ (●).

чения термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС 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 1273 К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 XRD (CuK_α -излучение). Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) контролировали при помощи иодометрии ($\Delta\delta = \pm 0.01$). Термическое расширение, электропроводность (σ) и термоэлектродвижущую силу (S) спеченных образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [3, 19]. Полученные экспериментально значения электропроводности пересчитывали на нулевую пористость [19, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный нами феррокупрат $\text{YBaCuFeO}_{5.04}$ имел тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$,

рис. 1) с параметрами $a = 0.3874(4)$, $c = 0.7664(8)$ 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 [7], $a = 0.38740(2)$, $c = 0.76676(5)$ нм [22].

Однофазные образцы твердых растворов $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ были получены для $0.45 \leq x \leq 0.55$. Полученные нами результаты не согласуются с данными работы [1], согласно которым образование феррокупрата иттрия-бария в системе $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ возможно только при соотношении $\text{Cu} : \text{Fe} = 1 : 1$ ($x = 0.5$). Причина расхождения, вероятно, заключается в том, что установленная нами ширина области гомогенности $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ по меди и железу ($0.45 \leq x \leq 0.55$) меньше шага по x , использованного авторами [1] при изучении системы $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ (в статье не оговорен; по всей видимости, $x > 0.05$).

На дифрактограммах остальных (кроме $0.45 \leq x \leq 0.55$) порошков были обнаружены рефлексы фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y_2BaCuO_5 , CuO ($x < 0.45$), $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-\delta}$, BaFe_2O_4 , Y_2O_3 ($x > 0.55$) и $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$

Значения коэффициента линейного термического расширения (α) и энергии активации электропроводности (E_a) твердых растворов на основе феррокупрата иттрия-бария

x, y	$\alpha \times 10^5, \text{K}^{-1}$	$E_a, \text{эВ}$	$T, \text{К}$	$[\text{Cu}^{3+}], \%$
$\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$				
0.45	1.38 ± 0.07	0.11 ± 0.01	390–1010	20
0.475	1.26 ± 0.06	0.16 ± 0.01	420–1070	13
0.5	1.43 ± 0.07	0.24 ± 0.01	330–1070	8
0.525	–	0.64 ± 0.01	410–1020	3
0.55	–	0.53 ± 0.01	390–1100	2
$(\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_y)_2\text{CuFeO}_{5+\delta}$				
0.475	–	0.30 ± 0.01	460–850	5
0.525	–	0.21 ± 0.01	450–1060	13

($x = 1.00$) [23] (рис. 1). Соответствие фазового состава порошка “ $\text{YBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y_2BaCuO_5 и CuO) диаграмме состояния квазитройной системы Y_2O_3 – BaO – CuO [24] подтверждает факт достижения термодинамического равновесия в обогащенных медью ($x < 0.45$) образцах. Наличие четырех фаз ($\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{9-\delta}$, $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_3\text{Fe}_3\text{O}_9$, BaFe_2O_4 и Y_2O_3) в порошке состава “ $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ”, наоборот, указывает на затрудненность достижения равновесия в обогащенных железом составах при 1273 К.

Структура твердых растворов $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.45 \leq x \leq 0.55$) и $(\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_y)_2\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($y = 0.475, 0.525$) соответствовала структуре базовой фазы $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 1), а параметры a и c кристаллической структуры этих твердых растворов изменялись в интервалах $0.3867(4)$ – $0.3876(4)$ и $0.7661(8)$ – $0.7673(8)$ нм соответственно, что в пределах погрешности эксперимента совпадает с размерами элементарной ячейки стехиометричного по катионам феррокупрата иттрия-бария $\text{YBaCuFeO}_{5.04}$.

Содержание кислорода в твердых растворах, по данным иодометрии, составляло $0.04 \leq \delta \leq 0.06$, что близко к величине δ базовой фазы ($\delta = 0.04$). Отсюда следует, что изменение катионного состава феррокупрата иттрия-бария приводило к изменению средней степени окисления катионов меди в образцах, которая возрастала при увеличении содержания меди или бария в образцах и изменялась в пределах от +2.20 для $\text{YBaCu}_{1.10}\text{Fe}_{0.90}\text{O}_{5.05}$ до +2.02 для $\text{YBaCu}_{0.90}\text{Fe}_{1.10}\text{O}_{5.06}$.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для исследованных твердых растворов были линейными, а величина их коэффициента линейного термического расширения была близка к таковой для фазы $\text{YBaCuFeO}_{5.04}$ (таблица).

Все исследованные твердые растворы являлись полупроводниками p -типа (рис. 2), величина проводимости которых закономерно возрастала при увеличении содержания в образцах катионов Cu^{3+} , достигая наибольших значений для состава

$\text{YBaCu}_{1.10}\text{Fe}_{0.90}\text{O}_{5.05}$ ($[\text{Cu}^{3+}] = 20\%$) $\approx 8 \times 10^2 \text{ См м}^{-1}$ в интервале температур 800–1000 К (рис. 2а).

Величины кажущейся энергии активации электропроводности (E_a) твердых растворов $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$, $(\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_y)_2\text{CuFeO}_{5+\delta}$, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, приведены в таблице. Как видно, значения E_a феррокупратов возрастают при уменьшении содержания в них катионов Cu^{3+} , из чего следует, что перенос заряда между разнозаряженными катионами меди и железа (Cu^{2+} и Fe^{3+}) протекает с большими энергетическими затруднениями, чем между разнозаряженными катионами меди (Cu^{2+} и Cu^{3+}).

Отклонение катионного состава феррокупрата иттрия-бария от стехиометрического во всех случаях приводило к уменьшению термо-ЭДС образцов, при этом следует отметить сходный вид зависимостей $S = f(T)$ для твердых растворов $\text{YBaCu}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{5.04}$ и $\text{Y}_{0.95}\text{Ba}_{1.05}\text{CuFeO}_{5.04}$ ($[\text{Cu}^{3+}] = 13\%$), $\text{YBaCu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{O}_{5.04}$ и $\text{Y}_{1.05}\text{Ba}_{0.95}\text{CuFeO}_{5.05}$ ($[\text{Cu}^{3+}] = 3$ и 5% соответственно) (рис. 2в, 2г).

Концентрационные зависимости электрофизических свойств (σ , S и E_a) феррокупратов $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$, $(\text{Y}_{1-y}\text{Ba}_y)_2\text{CuFeO}_{5+\delta}$ представлены на рис. 3. Выше было упомянуто, что размеры элементарной ячейки феррокупрата иттрия-бария практически не зависят от его катионного состава, вследствие чего зависимости $a = f(x)$ ($a = f(y)$), $c = f(x)$ ($c = f(y)$) в данном случае неинформативны. Как видно из рис. 3а, на зависимостях $\sigma = f(x)$, $E_a = f(x)$ четко прослеживается область существования твердых растворов $\text{YBa}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.45 \leq x \leq 0.55$), внутри которой σ и E_a образцов сильно зависят от их состава, а за пределами – практически не зависят. Следует отметить, что в области гомогенности фазы $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ проводимость и ее энергия активации монотонно изменяются при изменении состава образцов, тогда как на зависимостях $S = f(x)$ в области стехиометричного по катионам состава наблюдается максимум, менее

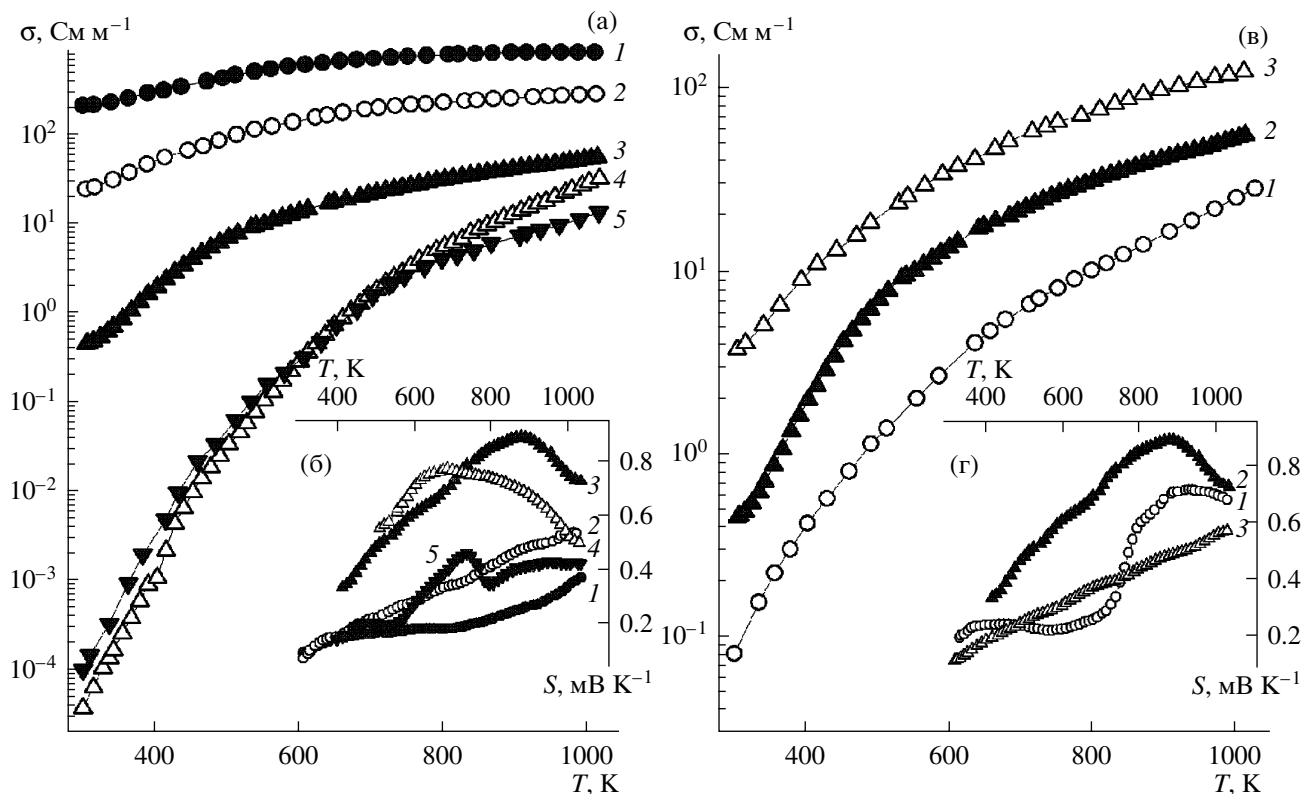


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а, в) и термо-ЭДС (б, г) твердых растворов $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$ (а, б): $x = 0.45$ (1), 0.475 (2), 0.50 (3), 0.525 (4), 0.55 (5) и $(Y_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$ (в, г): $y = 0.475$ (1), 0.500 (2), 0.525 (3).

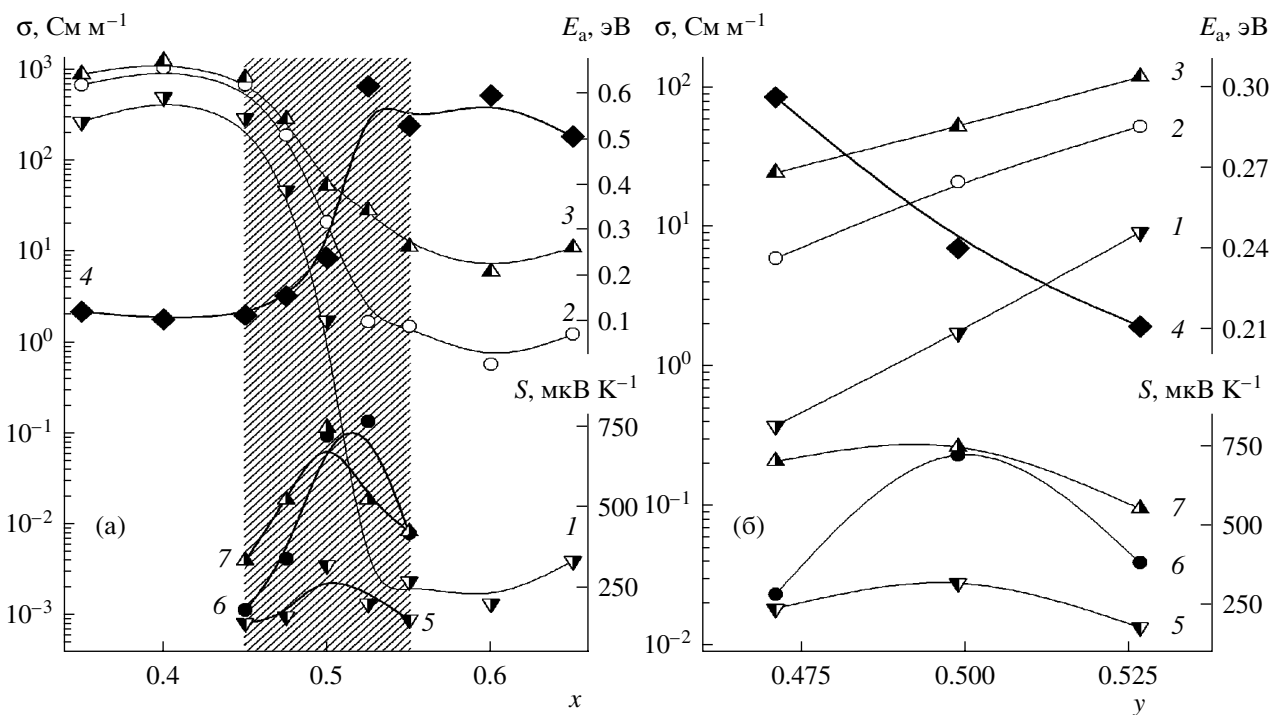


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности (1–3), энергии активации электропроводности (4) и термо-ЭДС (5–7) твердых растворов $YBa(Cu_{1-x}Fe_x)_2O_{5+\delta}$ (а) и $(Y_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$ (б): $T = 400$ (1, 5), 700 (2, 6), 1000 К (3, 7). Штриховкой выделена область гомогенности феррокупрата иттрия-бария по меди и железу.

резко выраженный на зависимостях $S = f(y)$ для твердых растворов $(Y_{1-y}Ba_y)_2CuFeO_{5+\delta}$ (рис. 3б).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B.* // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. № 2. P. 531.
2. *Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 166. P. 118.
3. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611.
4. *Beales T.P., Möllg M., Jutson J., Friend C.M.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 161. P. 271.
5. *Karen P.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 281.
6. *Roy S., Dubenko I.S., Khan M. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419.
7. *Rentschler T.* // J. Alloys Comp. 1996. V. 232. P. 43.
8. *Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S. et al.* // Chem. Sens. 2004. V. 20. Suppl. B. P. 854.
9. *Клындюк А.И., Чижова Е.А., Таратын И.А.* // Тр. БГТУ. Вып. XIII. Сер. III. Хим. и технол. неорг. в-в. Минск, 2005. С. 54.
10. *Кольцова Т.Н., Нунан Г.Д.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 12. С. 1944.
11. *Kostogloudis G.Ch., Ftikos Ch.* // Solid State Ionics. 1999. V. 126. P. 143.
12. *Грунин В.С., Пивоваров М.М., Патрина И.Б. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 143.
13. *De Leeuw D.M.* // J. Less-Common Metals. 1988. V. 150. P. 95.
14. *Barbey L., Nguyen N., Caignaert V. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 112. P. 148.
15. *Nagase M., Linden J., Suematsu H. et al.* // Phys. Rev. B. 1999-I. V. 59. № 2. P. 1377.
16. *Nagase M., Linden J., Miettinen J. et al.* // Phys. Rev. B. 1998-II. V. 58. № 6. P. 3371.
17. *Ruiz-Aragon M.J.* Estructura y Propriedades de $YBaCuFeO_5$ y Fases Relacionadas. Ph. D. Thesis. Madrid, 1998.
18. *Чижова Е.А., Клындюк А.И.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 11.
19. *Er-Rakho L., Michel C., Studer F., Raveau B.* // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 4. P. 377.
20. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2006. № 2. С. 5.
21. *Tripathi A.K., Lal H.B.* // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 2. P. 233.
22. *Ruiz-Aragon M.J., Moran E., Amador U. et al.* // Phys. Rev. B. 1998-II. V. 58. № 10. P. 6291.
23. Powder Diffraction Files JCPDS ICDD 1998, PDF-2 Data Base (Sets 1–48 plus 70–85), files 41–1105, 46–0113, 46–0641, 46–0643, 48–1548, 78–2137, 81–0801.
24. *De Leeuw D.M., Mutsaers C.A.H.A., Langereis C. et al.* // Physica C. 1988. V. 152. P. 39.