

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54–31:546.65:536.413:537.31/.32

СЛОИСТЫЕ КУПРОКОБАЛЬТИТЫ $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2009 г. А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Получены купрокобальтиты $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$), определены параметры их кристаллической структуры, на воздухе в интервале температур 300–1100 К изучены их термическое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S). Соединения имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$, $Z = 1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3906(2)$, $c = 0.7648(7)$ нм ($\text{NdBaCuCoO}_{5.21}$), $a = 0.3904(2)$, $c = 0.7609(6)$ нм ($\text{SmBaCuCoO}_{5.06}$) и $a = 0.3891(2)$, $c = 0.7592(6)$ нм ($\text{GdBaCuCoO}_{5.02}$). Купрокобальтиты $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ при комнатной температуре являются полупроводниками p -типа, электропроводность и коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) которых увеличиваются, а коэффициент термо-ЭДС уменьшается с ростом ионного радиуса R^{3+} . Величина КЛТР фаз $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ в области температур 500–575 К возрастает в 1.3–1.5 раза, что обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода. На зависимостях $S = f(T)$ для купрокобальтитов $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Sm, Gd}$) обнаружены максимумы при 510 ($R = \text{Sm}$) и 365 К ($R = \text{Gd}$), обусловленные, вероятно, изменениями спинового состояния катионов кобальта, входящих в состав этих фаз.

Слоистые перовскитные оксиды обладают комплексом интересных и практически важных свойств: высокотемпературной сверхпроводимостью купратов [1, 2], колоссальным магнеторезистивным эффектом манганитов [3, 4], уникальными электрофизическими и магнитными свойствами кобальтитов [5–7].

Особый интерес в настоящее время вызывают кобальтиты РЗЭ со структурой перовскита или подобной ей, спин-орбитальное вырождение $3d$ -электронов которых обуславливает высокие значения коэффициента их термо-ЭДС [7]. Кобальт в этих соединениях может находиться в различных спиновых состояниях, что обусловлено близостью величин энергии расщепления кристаллическим полем и энергии обменного взаимодействия [8]. В кислорододефицитных перовскитах кобальт содержится в основном в виде Co^{3+} в низко- (LS , $t_{2g}^4 e_g^0$, $S = 0$), промежуточно- (IS , $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) и высокоспиновом состоянии (HS , $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$). При низких температурах более выгодными энергетически являются LS и IS состояния, при повышении температуры могут происходить спиновые переходы $LS \rightarrow IS$ и $IS \rightarrow HS$ [4, 5, 8].

Наряду со слоистыми ферритами [9], кобальтитами [5–7], манганитами [3, 4], купратами [1, 2, 10] РЗЭ и бария в настоящее время интенсивно исследуются слоистые перовскиты типа $R\text{BaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, РЗЭ}$), B -подрешетка которых в равной степени занята катионами различных $3d$ -переходных металлов ($M', M'' = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$). Из таких соединений первыми были изучены слоистые ферро-

купраты РЗЭ и бария $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ [11–13] ввиду их структурной близости к ВТСП $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В литературе также описаны фаза YBaMnCoO_5 [14] и слоистые купрокобальтиты $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y}$ [15–17], La [8, 18]).

Прототип серии $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ соединение YBaCuCoO_5 кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.38679(1)$, $c = 0.75674(2)$ нм [15] и является антиферромагнитным полупроводником [15–17], температура Нееля которого составляет 536 [15], 515 К [16]. Структура купрокобальтита лантана-бария близка к кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) ввиду статистического распределения катионов лантана и бария, меди и кобальта по A - и B -позициям $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ [18], хотя с помощью нейтронографии [18] и электронной микроскопии высокого разрешения [8] было обнаружено образование сверхструктур в $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ за счет упорядочения кислородных вакансий в его кристаллической решетке: $a < b \approx a_p$, $c \approx 3a_p$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) для $\delta = 0.61$ [18] и $a = a_p$, $c \approx 5a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$) для $\delta = 0.20$ [8]. Согласно [18], антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов катионов меди и кобальта в купрокобальтите $\text{LaBaCuCoO}_{5.6}$ наблюдается вблизи 205 К.

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры, термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС слоистых купрокобальтитов $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$).

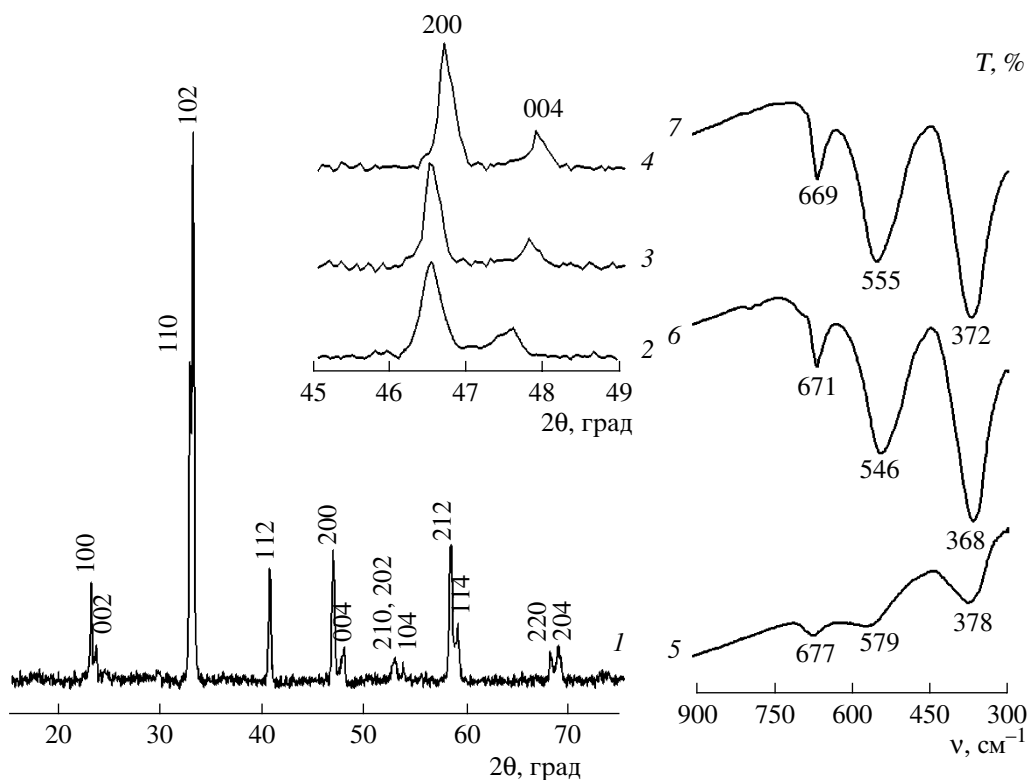


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма $\text{NdBaCuCoO}_{5.21}$ (1) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), рефлексы (200) и (004) (2–4) и ИК-спектры поглощения (5–7) фаз $\text{NdBaCuCoO}_{5.21}$ (2, 5), $\text{SmBaCuCoO}_{5.06}$ (3, 6), $\text{GdBaCuCoO}_{5.02}$ (4, 7).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки фаз $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$) получали керамическим методом из Nd_2O_3 (х.ч.), Sm_2O_3 (х.ч.), Gd_2O_3 (х.ч.), BaCO_3 (ч.), Co_3O_4 (ч.д.а.) и CuO (ос.ч. 9-2) на воздухе при 1173 К в течение 40 ч. Для изучения 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 спекали на воздухе при 1223 К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Содержание в образцах слабосвязанного кислорода (δ) определяли иодометрически ($\Delta\delta = \pm 0.01$). ИК-спектры порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2\text{ см}^{-1}$. Термическую стабильность фаз $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ исследовали на термоанализаторе Mettler Toledo ($R = \text{Nd}$) и дериватографе MOM Q-1500D системы Paulik–Paulik–Erdey ($R = \text{Sm, Gd}$) на воздухе в интервале температур $293\text{--}1173\text{ К}$ [19].

Термическое расширение, электропроводность (σ) и термоэлектродвижущую силу (S) спеченных образцов исследовали на воздухе в интервале темпе-

ратур $300\text{--}1100\text{ К}$ по методикам [13, 20]. Значения электропроводности пересчитывали на нулевую пористость [20, 21]. Значения энергии активации электропроводности (E_0) и термо-ЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей соответственно $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ (коэффициент корреляции $R \geq 0.999$). Величины коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ с погрешностью $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После отжига при 1223 К порошки $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$) были однофазными (в пределах точности РФА) и имели тетрагональную структуру, рефлексы которой были нами проиндексированы в рамках пр. гр. $P4/mmm$ (рис. 1). Размеры элементарной ячейки фаз $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ закономерно уменьшались (табл. 1) при уменьшении ионного радиуса РЗЭ ($R_{\text{Nd}^{3+}} = 0.109\text{ нм}$, $R_{\text{Gd}^{3+}} = 0.106\text{ нм}$ для КЧ = 8 [22]).

Величина индекса кислородной нестехиометрии δ купрокобальтитов $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$, определенная иодометрически, составила 0.21, 0.06 и 0.02 для $R = \text{Nd, Sm}$ и Gd соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Значения параметров (a , c) и объема (V), а также степени тетрагонального искажения элементарной ячейки ($\eta = c/2a$) для слоистых купрокобальтитов РЗЭ и бария

Образец	a , нм	c , нм	$10^3 \times V$, нм ³	η
NdBaCuCoO _{5,21}	0.3906(2)	0.7648(7)	116.7(2)	0.9790
SmBaCuCoO _{5,06}	0.3904(2)	0.7609(6)	116.0(2)	0.9745
GdBaCuCoO _{5,02}	0.3891(2)	0.7592(6)	114.9(2)	0.9756

Таблица 2. Величины КЛТР (α) и энергий активации процессов электропереноса (E_σ , $E_S = E_p$, E_m) для слоистых купрокобальтитов РЗЭ и бария

Образец	$\alpha \times 10^6$, K ⁻¹		T^* , К	E_σ , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
	($T < T^*$)	($T^* < T$)				
NdBaCuCoO _{5+δ}	12.5	18.8	575	0.080	0.009	0.071
SmBaCuCoO _{5+δ}	12.0	16.1	575	0.364	0.194	0.170
GdBaCuCoO _{5+δ}	9.60	14.9	500	0.371	0.121	0.250

В ИК-спектрах поглощения купрокобальтитов (рис. 1) наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 368–378 (ν_1), 546–579 (ν_2) и

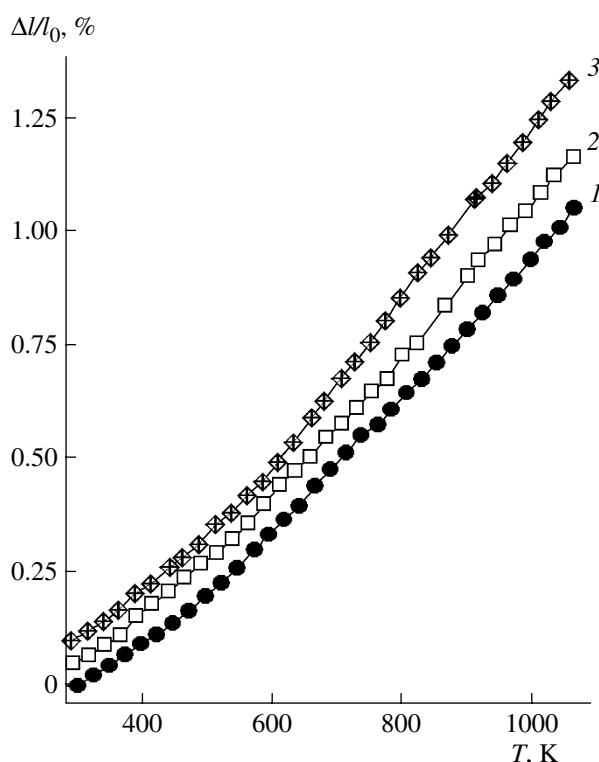


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения купрокобальтитов GdBaCuCoO_{5+ δ} (1), SmBaCuCoO_{5+ δ} (2) и NdBaCuCoO_{5+ δ} (3). Для наглядности каждая последующая кривая смещена относительно предыдущей вверх на 0.05%.

669–677 см⁻¹ (ν_3), соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей металл–кислород в плоскостях [Cu(Co)O₂], а также валентным колебаниям апикального кислорода Cu–O–Co-связей (ν_3) в структуре этих фаз [13, 23]. Как видно, уменьшение радиуса РЗЭ приводит к уменьшению энергии взаимодействий металл–кислород в структуре фаз RBaCuCoO_{5+ δ} , что сильнее выражено в базальной плоскости [Cu(Co)O₂], чем в направлении оси c ($\Delta\nu_2 = 24\text{--}33$ см⁻¹ > $\Delta\nu_3 = 6\text{--}8$ см⁻¹). Согласно результатам ИК-спектроскопии, степень анизотропии кристаллической структуры фаз RBaCuCoO_{5+ δ} увеличивается в ряду Nd → Gd → Sm (величина $\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2$ составляет 98, 114 и 125 см⁻¹ для R = Nd, Gd и Sm соответственно), что хорошо согласуется с результатами РФА (осевые отношения ($\eta = c/2a$) купрокобальтитов RBaCuCoO_{5+ δ} находятся в отношении $\eta_{Nd} > \eta_{Gd} > \eta_{Sm}$ (табл. 1)).

Согласно данным термического анализа, выделение из порошков фаз RBaCuCoO_{5+ δ} кислорода на воздухе начинается вблизи 673 К, что характерно для слоистых перовскитных оксидов [13, 19, 20, 24], а рассчитанное на основании результатов иодо- и термогравиметрии содержание кислорода (5 + δ) в NdBaCuCoO_{5+ δ} при 1073 К составляет 5.06.

На зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$ для купрокобальтитов РЗЭ и бария наблюдалась аномалия в виде излома при $T^* = 500\text{--}575$ К (рис. 2, табл. 2), сопровождающаяся возрастанием КЛТР образцов в 1.3–1.5 раза. На температурных зависимостях относительного удлинения образцов (а также их электропроводности и термо-ЭДС), полученных в режимах нагрева–охлаждения, наблюдали гистерезис, связанный с затрудненностью обмена кислородом между образцами и окружающей средой. Воспроизводимость результатов, полученных в первом и последующих циклах нагревания–охлаждения образцов, указывает на обратимость протекающих в них процессов. Принимая во внимание результаты термического анализа, а также данные [13, 19, 20], отмеченный рост КЛТР образцов можно объяснить увеличением кислородных вакансий в кристаллической решетке этих фаз. Другими словами, при $T > T^*$ расширение образцов имеет как термическую (рост ангармонизма колебаний), так и химическую (увеличение концентрации кислородных вакансий) природу.

Разделение термического (КЛТР, α_T) и химического (КЛХР, α_δ) вклада в линейное расширение слоистого купрокобальтита неодима-бария было проведено по методике [19] с помощью соотноше-

$$\alpha_T = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial \Delta l}{\partial T} \right)_\delta, \quad \alpha_\delta = -\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial \Delta l}{\partial T} \right)_T.$$

При расчетах принимали, что в первом приближении степень ангармонизма колебаний зависит только от температуры и не изменяется при увеличении концентрации кислородных вакансий в кристаллической решетке NdBaCuCoO_{5+ δ} . Для купрокобальтита неодима-ба-

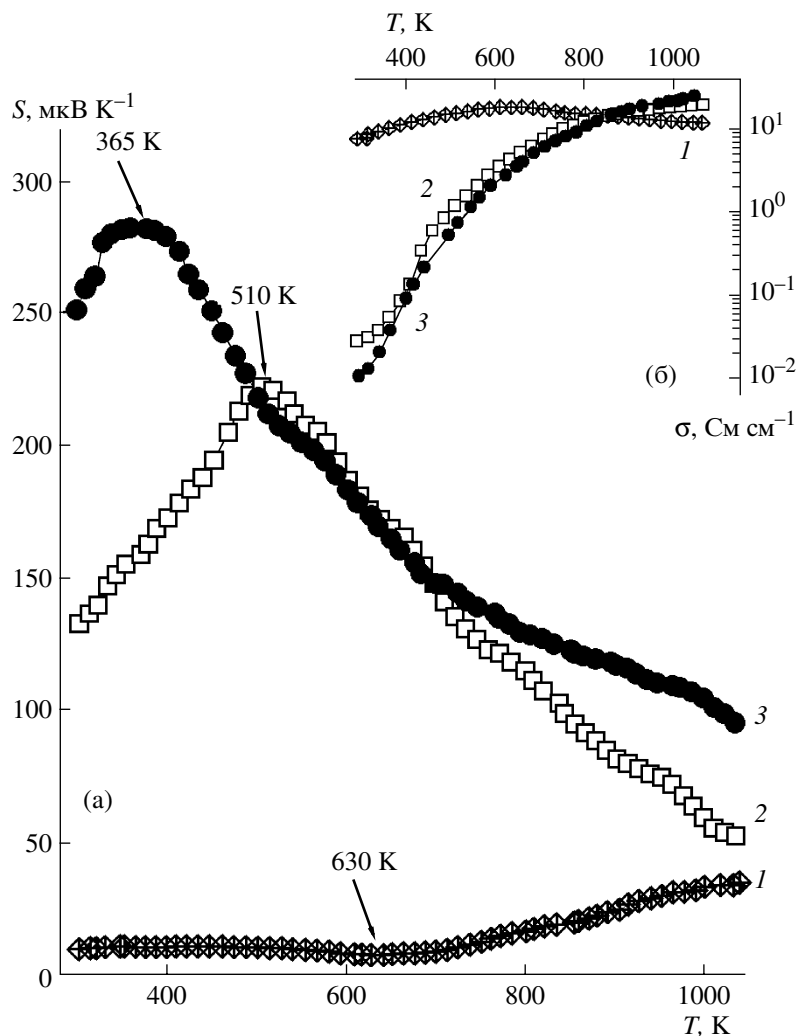


Рис. 3. Температурные зависимости термо-ЭДС (а) и электропроводности (б) купрокобальтитов $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ (1), $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ (2), $\text{GdBaCuCoO}_{5+\delta}$ (3).

рия значения КЛТР и КЛХР составили $\alpha_T = 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_\delta = 0.0163$, что хорошо согласуется с результатами работы [24], в которой с использованием аналогичной методики для фазы $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ были получены значения $\alpha_T = 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_\delta = 0.0157$.

Как видно из рис. 3, купрокобальтиты $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$) являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых уменьшается, а термо-ЭДС – увеличивается при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. В случае $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ характер электропроводности (σ) изменяется от полупроводникового ($d\sigma/dT > 0$) до металлического ($d\sigma/dT < 0$) (рис. 3б), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает резко увеличиваться вблизи 630 К (рис. 3а), что обусловлено термической диссоциацией этого соединения. На зависимостях $S = f(T)$ фаз $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ и $\text{GdBaCuCoO}_{5+\delta}$ наблюдается максимум вблизи 510 и 365 К соответ-

ственно (рис. 3а). Возрастание термо-ЭДС фаз $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Sm, Gd}$) в области температур 300–365(510) К обусловлено, видимо, изменением спинового состояния входящих в их состав катионов кобальта аналогично спиновым переходам Co^{3+} в перовскитных кобальтатах РЗЭ LnCoO_3 [25].

Значения энергии активации электропроводности (E_σ) и термо-ЭДС (E_S) купрокобальтитов РЗЭ и бария возрастали при уменьшении ионного радиуса РЗЭ (табл. 2). Описывая электротранспортные свойства слоистых купрокобальтитов $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ при помощи модели поляронов малого радиуса (ПМР) [26], хорошо работающей для слоистых перовскитных оксидов [20, 24, 27], из зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ можно определить параметры процессов переноса заряда: энергию возбуждения носителя заряда – ПМР ($E_p, E_p = E_S$) и энергию активации его переноса ($E_m, E_m = E_\sigma - E_p$). Как видно из данных, приведенных в табл. 2, энергия возбуждения ПМР и энергия активации его переноса в фазах

RBaCuCoO_{5+δ} возрастают в ряду Nd → Sm → Gd, что обусловлено различиями в величинах ионных радиусов РЗЭ и главным образом уменьшением содержания в образцах кислорода (δ).

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Евдокимов В.А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 240 с.
2. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3.
3. Beales T.P., Möllg M., Jutson J., Friend C.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 161. P. 271.
4. Trukhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184424.
5. Roy S., Dubenko I.S., Khan M. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419.
6. Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J. et al. // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1149.
7. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 121101 (R).
8. Ruiz-Gonzalez L., Boulahya K., Parras M. et al. // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. P. 5694.
9. Karen P. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 281.
10. Rodriguez J.E., Lopez J. // Physica B. 2007. V. 387. P. 143.
11. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 166. P. 118.
12. Mombri A.W., Marimon da Cunha J.B., Goeta A.E. et al. // Matéria. 2003. V. 8. P. 294.
13. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611.
14. Karen P., Suard E., Fauth F., Woodward P.M. // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 1195.
15. Huang Q., Karen P., Karen V.L. et al. // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 80.
16. Barbey L., Nguyen N., Caignaert V. et al. // J. Solid State Chem. 1994. V. 112. P. 148.
17. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Башикиров Л.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 5. С. 716.
18. Suescun L., Jones C.Y., Cardoso C.A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144405.
19. Клындюк А.И. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 9. С. 1436.
20. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 11.
21. Tripathi A.K., Lal H.B. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 2. P. 233.
22. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946.
23. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 22. P. 15201.
24. Клындюк А.И. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 2. С. 256.
25. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. // Physica B. 2000. V. 281&282. P. 510.
26. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.
27. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 4. С. 579.