

УДК 54–31:546.66:536.413:537.31/32

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M - \text{Cu, Fe}$)

© 2009 г. А. И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 20.05.2008 г.

Получены слоистые кобальтиты $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M - \text{Cu, Fe}$), определены параметры их кристаллической структуры, на воздухе в интервале температур 300–1100 К исследованы их термическое расширение и электрофизические свойства. Соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3915(2)$, $c = 0.7685(8)$ нм, $V = 117.8(2) \times 10^{-3}$ нм³ для $\text{PrBaCuCoO}_{5.30}$ и $a = 0.3918(2)$, $c = 0.7725(6)$ нм, $V = 118.6(2) \times 10^{-3}$ нм³ для $\text{PrBaFeCoO}_{5.79}$ и являются полупроводниками p -типа. Величина КЛТР фаз $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ в области температур 700–800 К возрастает в 1.3–1.5 раза, что связано с выделением из образцов лабильного кислорода (δ). На зависимости $S = f(T)$ для купрокобальтита $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ обнаружен максимум при 530 К, обусловленный, видимо, изменением спинового состояния катионов кобальта, входящих в состав этой фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Дефицитные по кислороду перовскиты представляют собой 2D-оксиды с сильной корреляцией между структурой, тепловыми, магнитными и электрическими свойствами. Сильное перекрытие $3d$ -орбиталей катионов переходных металлов и $2p$ -орбиталей анионов кислорода играет основную роль в поведении этих оксидов, известными представителями которых являются высокотемпературные сверхпроводники типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1], магнеторезистивные манганиты $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ [2], а также кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [3] и ферриты $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [4].

В последние годы большой интерес представляют слоистые перовскиты типа $\text{LnBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$, B-подрешетка которых в равной степени заполнена катионами различных $3d$ -переходных металлов (M' , $M'' - \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$). Первыми из соединений этого типа были исследованы феррокупраты Ln-бария $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ [5–7], структурно близкие к ВТСП $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Позднее были изучены слоистые купрокобальтиты $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y}$ [8–10], La [11, 12]) и фаза YBaMnCoO_5 [13].

Кобальтсодержащие слоистые оксиды $\text{LnBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ проявляют наибольшее разнообразие свойств, поскольку кобальт в них может находиться в различных спиновых состояниях ввиду близости величин энергии расщепления кристаллическим полем и энергии обменного взаимодействия [12]. В дефицитных по кислороду перовскитах кобальт содержится преимущественно в виде катионов Co^{3+} в низко- (LS , $t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$), промежуточно- (IS , $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) и высокоспиновом состояниях (HS , $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$). При низких температурах энергетически более выгодны LS - и IS -состояния, при повыше-

нии температуры могут происходить переходы $LS \rightarrow IS$, $IS \rightarrow HS$ [12, 14]. Прототип серии $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$, соединение YBaCuCoO_5 , имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами $a = 0.38679(1)$, $c = 0.75674(2)$ нм [8] и является антиферромагнитным полупроводником [10], температура Нееля которого равна 536 К [8], 515 К [9]. Структура купрокобальтита лантана-бария близка к кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) из-за статистического распределения лантана и бария, меди и кобальта по А- и В-позициям $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ [11], хотя при помощи нейтронографии [11] и электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) [12] обнаружено образование сверхструктур в $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ за счет упорядочения кислородных вакансий в его кристаллической решетке: $a < b \approx a_p$, $c \approx 3 a_p$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) для $\delta = 0.61$ [11] и $a = a_p$, $c \approx 5 a_p$ (пр. гр. симм. $P4/mmm$) для $\delta = 0.20$ [12]. Согласно [11], антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов катионов меди и кобальта в купрокобальтите $\text{LaBaCuCoO}_{5.61}$ наблюдается вблизи 205 К.

В данной работе получены перовскитные кобальтиты $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M - \text{Fe, Cu}$), определены параметры их кристаллической структуры, исследованы их тепловое расширение и электрофизические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки фаз $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M - \text{Cu, Fe}$) получали керамическим методом из Pr_6O_{11} (“х. ч.”), BaCO_3 (“ч.”), Co_3O_4 (“ч. д. а.”), Fe_2O_3 (ОСЧ 2–4) и CuO (ОСЧ 9–2) на воздухе при 1170–1470 К для $M - \text{Fe}$ и 1170–1220 К для $M - \text{Cu}$ в течение 30–40 ч. Для изучения термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали

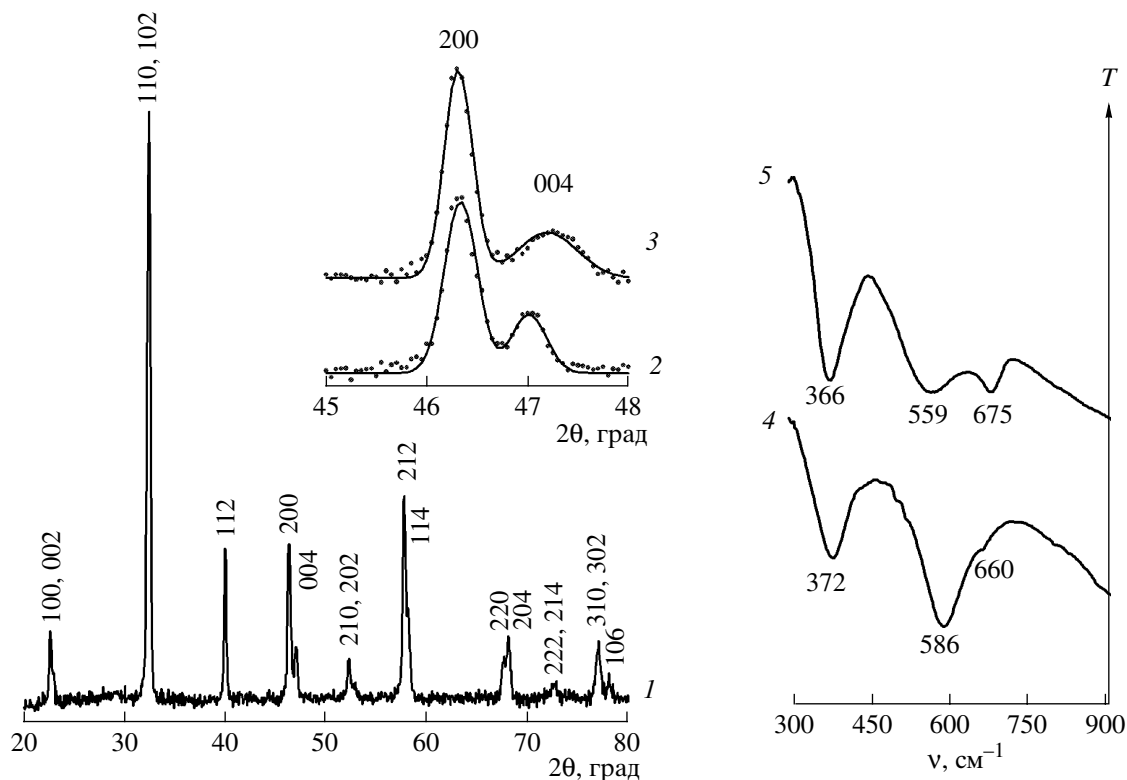


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{PrBaFeCoO}_{5.79}$ (1) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), рефлексы 200 и 004 (2, 3) и ИК-спектры поглощения (4, 5) фаз $\text{PrBaFeCoO}_{5.79}$ (2, 4) и $\text{PrBaCuCoO}_{5.30}$ (3, 5).

таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые спекали на воздухе при 1220 К (M – Cu) или 1470 К (M – Fe) 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 ($\Delta\delta = \pm 0.01$). Инфракрасные спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (“х. ч.”) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu \leq 2\text{ см}^{-1}$).

Термическое расширение, электропроводность (σ) и термоэлектродвижущую силу (S) спеченных образцов исследовали на воздухе в интервале температур $300\text{--}1100\text{ К}$ по методикам [7, 10, 15]. Значения энергии активации электропроводности (E_σ) 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 теплового расширения (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 заключительной стадии отжига на воздухе образцы кобальтитов $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ (M – Fe, Cu) были однофазными, в пределах точности РФА, и имели тетрагональную структуру, рефлексы которой были нами проиндексированы в рамках пр. гр. $P4/mmm$ (рис. 1) с параметрами $a = 0.3918(2)\text{ нм}$, $c = 0.7725(6)\text{ нм}$, $V = 118.6(2) \times 10^{-3}\text{ нм}^3$, $c/2a = 0.9858$ для $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ и $a = 0.3915(2)\text{ нм}$, $c = 0.7685(8)\text{ нм}$, $V = 117.8(2) \times 10^{-3}\text{ нм}^3$, $c/2a = 0.9815$ для $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$. Согласно данным иодометрии, величина индекса кислородной нестехиометрии δ кобальтитов $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ составляет $\delta = 0.79$ для M – Fe и $\delta = 0.30$ для M – Cu.

На ИК-спектрах поглощения порошков $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 366 (372) (ν_1), 559 (586) (ν_2) и 675 (660) (ν_3) см^{-1} для M – Cu (Fe) (рис. 1), соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей металл-кислород в базальных плоскостях $[\text{Co}(\text{M})\text{O}_2]$, а также валентным колебаниям апикального кислорода Co–O–M связей (ν_3) в структуре фаз $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ [7, 16]. Следует отметить, что для $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ полоса поглощения ν_3 выражена слабо и носит характер сателлитной (рис. 1). На основании результатов ИК-спектроскопии можно заключить, что степень анизотропии кристаллической структуры возрастает от

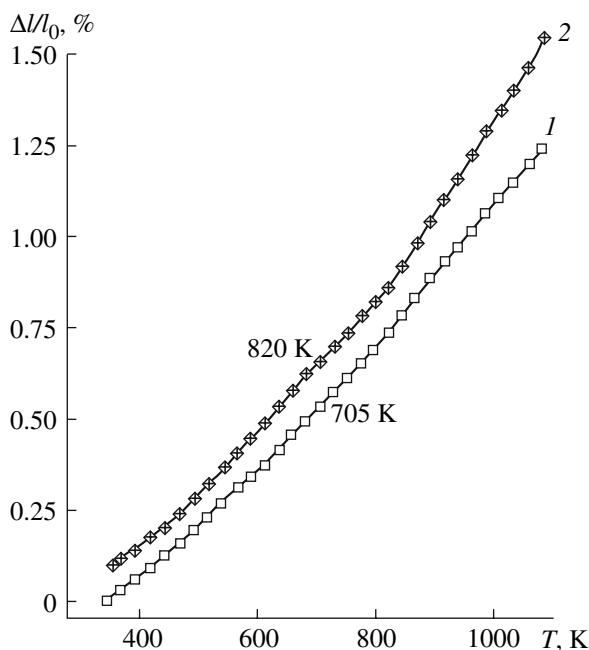


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения фаз $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ (1) и $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ (2) (приведены данные для нагрева, для наглядности кривая 2 смещена вверх на 0.001).

$\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ к $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ (величина $\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2$ составляет 116 и 74 cm^{-1} для М – Cu и Fe соответственно), что согласуется с данными РФА (осевые отношения ($\eta = c/2a$) кобальтитов $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$: $\eta_{\text{Fe}} > \eta_{\text{Cu}}$).

На зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$ фаз $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ наблюдалась аномалия в виде излома при $T^* = 705$ К для М – Cu и $T^* = 820$ К для М – Fe (рис. 2, таблица), сопровождающаяся возрастанием КЛТР образцов в 1.3–1.5 раза (таблица). Учитывая результаты работ [7, 15], отмеченный рост КЛТР слоистых кобальтитов можно объяснить увеличением концентрации кислородных вакансий в кристаллической структуре. Иными словами, при высоких температурах ($T > T^*$) расширение образцов имеет как термическую (рост ангармонизма колебаний), так и химическую (увеличение концентрации кислородных вакансий) природу.

Как видно из рис. 3, купрокобальтит и феррокобальтит празеодима-бария являются полупроводниками p -типа, величины электропроводности и термо-ЭДС которых во всем исследованном интервале температур близки. Характер электропроводности (σ) кобальтитов $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ изменяется от полупроводникового ($d\sigma/dT > 0$) к металлическому ($d\sigma/dT < 0$) вблизи 780 К (рис. 3), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает резко увеличиваться около 800 К (вставка к рис. 3), что обусловлено началом выделения из образцов лабильного кислорода [7, 15]. На зависимости $S = f(T)$ фазы $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ наблюдается максимум вблизи 530 К (рис. 3, встав-

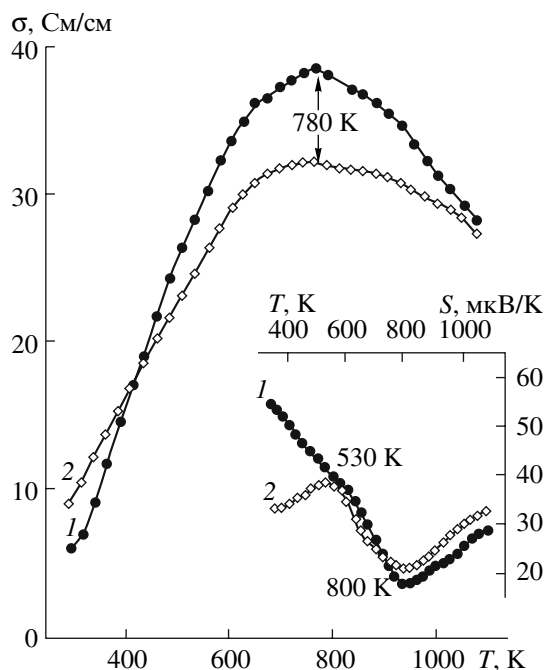


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС (на вставке) кобальтитов $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ (1), $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ (2).

ка). Возрастание термо-ЭДС купрокобальтита празеодима-бария в области температур 300–530 К обусловлено, видимо, изменением спинового состояния входящих в его состав катионов кобальта аналогично спиновым переходам катионов кобальта в кобальтитах–перовскитах LnCoO_3 [17].

Значения энергии активации электропроводности (E_σ) и термо-ЭДС (E_S) для фазы $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ были, в целом, выше, чем для $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ (таблица). Описывая электротранспортные свойства слоистых кобальтитов $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ (М – Fe, Cu) в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМП) [18], применимой для слоистых перовскитов [7, 15], из зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ можно найти параметры процессов переноса заряда: энергию активации носителя заряда – ПМП (E_p , $E_p = E_S$) и энергию его переноса (E_m , $E_m = E_\sigma - E_p$). Как видно из

Величины КЛТР (α) и энергий активации процессов электропереноса (E_σ , E_S , E_m) слоистых кобальтитов $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$

| М | $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$ | | T^*, K | $E_\sigma, \text{эВ}$ | $E_S, \text{эВ}$ | $E_m, \text{эВ}$ |
|----|-------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $T < T^*$ | $T^* < T$ | | | | |
| Fe | 16.8 | 25.4 | 820 | 0.126 | 0.016 | 0.110 |
| | | | | | $(T < 610 \text{ K})$ | $(T < 610 \text{ K})$ |
| Cu | 14.6 | 19.0 | 705 | 0.097 | 0.042 | 0.055 |
| | | | | | $(T > 610 \text{ K})$ | $(T > 610 \text{ K})$ |

данных, приведенных в таблице, величины энергии активации ПМР в купрокобальтите и феррокобальтите празеодима-бария довольно близки, тогда как энергия переноса ПМР в фазе $\text{PrBaFeCoO}_{5+\delta}$ в 1.3–2 раза выше, чем в $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$. Из полученных данных можно заключить, что перенос ПМР в слоях $[(\text{Co,Cu})\text{O}_2]$ протекает со значительно меньшими энергозатратами, чем в слоях $[(\text{Co,Fe})\text{O}_2]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы слоистые оксиды $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M - \text{Cu, Fe}$), имеющие тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3915(2)$, $c = 0.7685(8)$ нм ($M - \text{Cu}$, $\delta = 0.30$) и $a = 0.3918(2)$, $c = 0.7725(6)$ нм ($M - \text{Fe}$, $\delta = 0.79$). Фазы $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, значения электропроводности и термо-ЭДС которых близки. Величина КЛТР фаз $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ в области температур 700–800 К возрастает в 1.3–1.5 раза, что обусловлено выделением из образцов слабо-связанного кислорода (δ). На зависимости $S = f(T)$ для купрокобальтита $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ обнаружен максимум при 530 К, обусловленный, видимо, изменением спинового состояния катионов кобальта, входящих в состав этой фазы. Определены параметры электропереноса в фазах $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$, при этом установлено, что энергия переноса заряда в слоях $[(\text{Co,Cu})\text{O}_2]$ значительно меньше, чем в слоях $[(\text{Co,Fe})\text{O}_2]$.

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. Trukhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M. et al. Magnetic and Electrical Properties of $\text{LBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($L = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) manganites // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184424 (10 pages).
3. Roy S., Dubenko I.S., Khan M. et al. Magnetic Properties of Perovskite-Derived Air-Synthesized $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{La-Ho}$) Compounds // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419 (8 pages).
4. Karen P. Chemistry and Thermodynamics of the Twin Charge-Ordering transitions in $\text{RBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ Series // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 281–292.
5. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: a Novel Oxygen-Deficient Perovskite with a Layer Structure // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. № 2. P. 531–535.
6. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. Interplay between Cu and Fe Valences in $\text{BaR}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_{5+\delta}$ Double Perovskites with $R = \text{Lu, Yb, Y, Eu, Sm, Nd, and Pr}$ // J. Solid State Chem. 2002. V. 166. P. 118–127.
7. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$) // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
8. Huang Q., Karen P., Karen V.L. et al. Neutron Powder Diffraction Study of the Nuclear and Magnetic Structures of the Oxygen-Deficient Perovskite YBaCuCoO_5 // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 80–86.
9. Barbey L., Nguyen N., Caignaert V. et al. Spin State and Variation of the Spin Orientation of Co(III) in the 112-Type Phase $\text{YBa}(\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_5$ // J. Solid State Chem. 1994. V. 112. P. 148–156.
10. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Башикиров Л.А. и др. Структура и свойства твердых растворов в системе $\text{YBaCuFeO}_5\text{-YBaCuCoO}_5$ // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 5. С. 716–720.
11. Suescun L., Jones C.Y., Cardoso C.A. et al. Structural and magnetic study of $\text{LaBaCoCoO}_{5+\delta}$ // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144405 (9 pages).
12. Ruiz-Gonzalez L., Boulahya K., Parras M. et al. Recurrent Intergrowth in the Topotactic Reduction Process of $\text{LaBaCuCoO}_{5.2}$ // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. P. 5694–5700.
13. Karen P., Suard E., Fauth F., Woodward P.M. YBaMnCoO_5 : Neither Valence Mixed nor Charge Ordered // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 1195–1204.
14. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Origin of the Large Thermoelectric Power in Oxygen-Variable $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($R = \text{Gd, Nd}$) // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 121101 (R) (4 pages).
15. Чижова Е.А., Клындюк А.И. Влияние катионного состава феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ на его свойства // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 11–15.
16. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G. et al. Raman- and infrared-active Phonons in YBaCuFeO_5 : Experimental and Lattice Dynamics // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 22. P. 15201–15207.
17. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. Spin State and Metal-Insulator Transition in LaCoO_3 and RCoO_3 ($R = \text{Nd, Sm and Eu}$) // Physica B. 2000. V. 281&282. P. 510–511.
18. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.