

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54–31:546.66:536.413:537.311.32

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
КУПРОКОБАЛЬТИТОВ $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Dy}$)

© 2009 г. А. И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 25.03.2008 г.

Получены купрокобальтиты $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Dy}$), определены параметры их кристаллической структуры, на воздухе в интервале температур 300–1100 К изучены их термическое расширение, электропроводность и термоэлектродвижущая сила. Соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3867(2)$, $c = 0.7550(7)$ нм, $V = 112.9(2) \times 10^{-3}$ нм³ для $\text{YBaCuCoO}_{4.98}$ и $a = 0.3872(2)$, $c = 0.7562(7)$ нм, $V = 113.4(2) \times 10^{-3}$ нм³ для $\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$ и являются полупроводниками p -типа. Величина электропроводности $\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$ несколько ниже, а коэффициента термо-ЭДС в 1.5–2 раза выше, чем для $\text{YBaCuCoO}_{5+\delta}$, что, видимо, обусловлено различиями в электронной конфигурации входящих в состав $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ катионов РЗЭ ($4d^0$ для Y^{3+} и $4f^9$ для Dy^{3+}). Согласно дилатометрическим данным, в интервале температур 300–1100 К фазы $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ не претерпевают структурных фазовых превращений, а величина их коэффициента линейного термического расширения составляет $14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ln} = \text{Y}$ и $14.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Ln} = \text{Dy}$.

Кислорододефицитные перовскиты являются ламеллярными оксидами с сильной корреляцией между структурой, магнитными и электротранспортными свойствами. Сильное перекрытие незаполненных $3d$ -электронных орбиталей катионов переходных металлов и $2p$ -орбиталей анионов кислорода играет ключевую роль в поведении этих оксидов, представителями которых являются сверхпроводящие купраты $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$) [1], магнеторезистивные манганиты $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-g}$ [2], а также кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [3], ферриты $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [4], феррокупраты $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ [5, 6] и купрокобальтиты $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ [7], La [8]).

Соединение YBaCuCoO_5 относится к тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами $a = 0.38679(1)$, $c = 0.75674(2)$ нм [7] и является антиферромагнетиком, температура Нееля которого составляет 536 [7], 515 К [9]. Купрокобальтит лантана-бария $\text{LaBaCuCoO}_{5.6}$ имеет орторомбическую структуру (пр. гр. $Pmmm$) с параметрами ячейки $a = 0.39223(3)$, $b = 0.39360(3)$, $c = 1.17073(8)$ нм [8]. Антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов катионов меди и кобальта в фазе $\text{LaBaCuCoO}_{5.6}$ наблюдается ниже 205 К [8].

Цель настоящей работы – исследование кристаллической структуры, термического расширения, электропроводности и термоэлектродвижущей силы слоистых купрокобальтитов $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Dy}$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки купрокобальтитов $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Dy}$) получали керамическим методом из Y_2O_3 (Ит-ОВ), Dy_2O_3 (ДиО-3), 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 физико-химических свойств 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 1223–1233 К в течение 5–10 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) контролировали при помощи иодометрии ($\Delta\delta = \pm 0.01$). Инфракрасные спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500 cm^{-1} . Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Термическое расширение, электропроводность (σ) и термоэлектродвижущую силу (S) спеченных образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [6, 10]. Полученные экспериментально значения электропроводности пересчитывали на нулевую пористость [10, 11]. 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 $R \geq 0.999$). Погрешность определения коэффи-

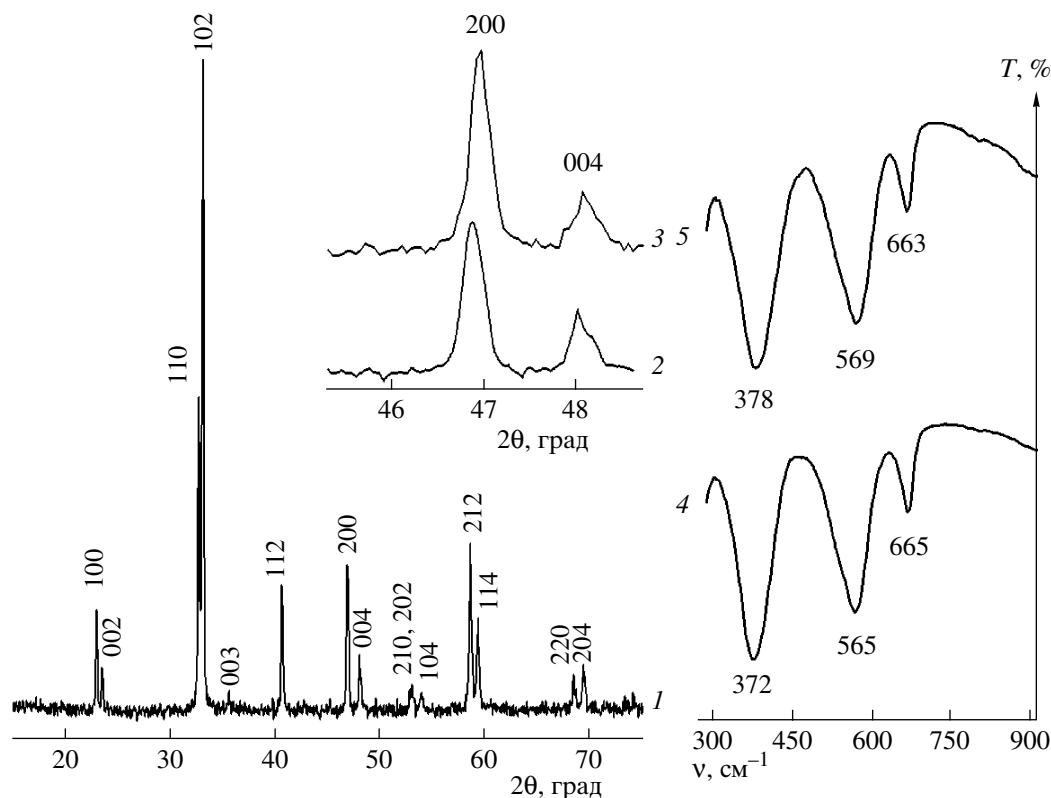


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма $\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$ (1) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), рефлексы (200) и (004) (2, 3) и ИК-спектры поглощения (4, 5) фаз $\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$ (2, 4) и $\text{YBaCuCoO}_{4.98}$ (3, 5).

циента линейного термического расширения (КЛТР, α) образцов не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии отжига при 1233 К образцы купрокобальтитов были в пределах погрешности РФА однофазными и имели тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$ (рис. 1)), параметры которой увеличивались (табл. 1) с ростом ионного радиуса РЗЭ ($R_{\text{Y}^{3+}} = 0.1015$ нм, $R_{\text{Dy}^{3+}} = 0.103$ нм для КЧ = 8 [12]). Найденные нами значения параметров элементарной ячейки купрокобальтита иттрия-

бария находятся в хорошем согласии с литературными данными [7].

Согласно данным иодометрии, содержание кислорода в фазах $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ составило $5 + \delta = 4.98$ для $\text{Ln} = \text{Y}$ и $5 + \delta = 5.01$ для $\text{Ln} = \text{Dy}$. В [9] было установлено, что медь в YBaCuCoO_5 находится в виде Cu^{2+} , а кобальт – в виде Co^{2+} (в высокоспиновом (BC) состоянии ($t_{2g}^5 e_g^2$)) и Co^{3+} (в промежуточноспиновом (ПС) состоянии ($t_{2g}^5 e_g^1$)). Сопоставляя наши данные с результатами [8], можно заключить, что степень окисления кобальта составляет +2.96 для $\text{YBaCuCoO}_{4.98}$ и +3.02 для $\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$, а кобальт в этих фазах находится в основном в виде Co^{3+} (ПС) и частично в виде Co^{2+} (BC) и Co^{4+} (ПС) (в $\text{YBaCuCoO}_{4.98}$ и $\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$ соответственно).

В ИК-спектрах поглощения купрокобальтитов (рис. 1) наблюдаются три полосы поглощения с максимумами при 372–378 (ν_1), 565–569 (ν_2) и 663–665 (ν_3) cm^{-1} , отвечающие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей металл-кислород в плоскостях $[\text{Cu}(\text{Co})\text{O}_2]$, а также валентным колебаниям апикального кислорода $\text{Cu}-\text{O}-\text{Co}$ связей (ν_3) в структуре этих фаз [6, 13]. Как видно (рис. 1), значения (ν_1 – ν_3) для фаз $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$

Таблица 1. Значения параметров (a , c), объема (V) и степени тетрагонального искажения элементарной ячейки ($\eta = c/2a$) для купрокобальтитов $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$

Образец	a , нм	c , нм	$10^3 \times V$, нм ³	η
$\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$	0.3872(2)	0.7562(7)	113.4(2)	0.9765
$\text{YBaCuCoO}_{4.98}$	0.3867(2)	0.7550(7)	112.9(2)	0.9762

Таблица 2. Величины КЛТР (α) и энергий активации процессов электропереноса (E_σ , $E_S = E_p$, E_m) для слоистых купрокобальтитов $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$

Образец	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$E_\sigma, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$E_m, \text{эВ}$
$\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$	14.7	0.285	0.133 ($T < 775 \text{ K}$)	0.152 ($T < 775 \text{ K}$)
			0.282 ($T > 775 \text{ K}$)	0.003 ($T > 775 \text{ K}$)
$\text{YBaCuCoO}_{5+\delta}$	14.3	0.352	0.168	0.184

($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) близки, из чего следует, что близки также величины энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этих фаз.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для купрокобальтитов иттрия(диспрозия)-бария были линейными, что указывает на отсутствие структурных фазовых переходов у этих фаз в исследованном интервале температур. Гистерезис на зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$ (а также $\sigma = f(T)$, $S = f(T)$), полученных в режимах нагревания–охлаждения, практически отсутствовал, а результаты, полученные в результате неоднократного термоциклирования образцов, воспроизводились в пределах погрешности эксперимента, что указывает на обратимость процессов, протекающих в образцах. Значения КЛТР (α) соединений $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) представлены в табл. 2.

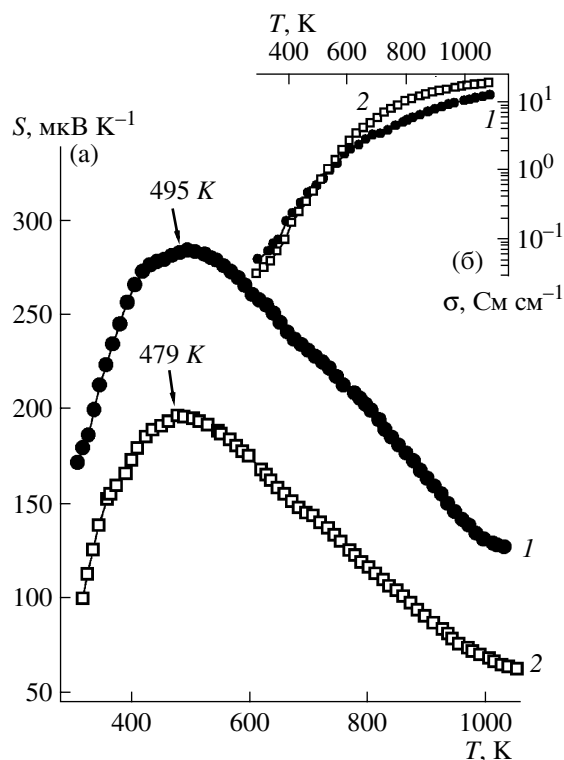
Как видно из рис. 2, фазы $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$) являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности $\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$ несколько ниже, а коэффициент термо-ЭДС значительно (в 1.5–2 раза) выше, чем для $\text{YBaCuCoO}_{5+\delta}$, при этом последнее, вероятно, обусловлено различиями в электронной конфигурации входящих в состав $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ катионов РЗЭ ($4d^0$ для Y^{3+} и $4f^9$ для Dy^{3+}). Максимум на зависимостях $S = f(T)$ вблизи 500 К (рис. 2, а) для исследованных купрокобальтитов вызван, видимо, изменением спинового состояния входящих в состав этих фаз катионов кобальта аналогично спиновым переходам Co^{3+} в RCoO_3 [14].

Для веществ с поляронным характером переноса заряда температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС описываются соотношениями

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad S = \frac{k}{e} \left(-\frac{E_S}{kT} + B\right),$$

где $E_\sigma = (E_S + E_m)$ и E_S – соответственно энергии активации электропроводности и термо-ЭДС [15]. Величина E_S соответствует энергии возбуждения полярона, а параметр E_m – энергии его переноса (при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса (ПБР) $E_m \approx 0$; если $E_m > 0$, то перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса (ПМП) по прыжковому механизму).

Значения параметров E_σ , E_S и E_m оксидов $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}$), определенные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$, приведены в табл. 2. Как видно, повышение температуры приводит к изменению механизма переноса заряда в $\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$: при $T < 775 \text{ K}$ электротранспорт в этой фазе осуществляется переносом ПМП, а при $T > 775 \text{ K}$ – ПБР ($E_m \approx 0$). Энергия возбуждения и переноса ПМП в YBaCuCoO_5 приблизительно на 20% выше, чем в $\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$ (табл. 2), что, вероятно, обусловлено размерным фактором (величина ячейки YBaCuCoO_5 несколько меньше, чем $\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$), различиями в зарядовом состоянии ионов кобальта в этих фазах ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ для $\text{YBaCuCoO}_{4.98}$ и $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ для $\text{DyBaCuCoO}_{5.01}$), а также тем, что в формировании транспортных свойств

**Рис. 2.** Температурные зависимости термо-ЭДС (а) и электропроводности (б) купрокобальтитов $\text{DyBaCuCoO}_{5+\delta}$ (1), $\text{YBaCuCoO}_{5+\delta}$ (2).

купрокобальтита диспрозия-бария могут принимать участие 4*f*-электроны катиона Dy³⁺.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3.
2. Beales T.P., Möllg M., Jutson J., Friend C.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 161. P. 271.
3. Roy S., Dubenko I.S., Khan M. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419.
4. Karen P. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 281.
5. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 166. P. 118.
6. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611.
7. Huang Q., Karen P., Karen V.L. et al. // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P. 80.
8. Suescun L., Jones C.Y., Cardoso C.A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144405.
9. Barbey L., Nguyen N., Caignaert V. et al. // J. Solid State Chem. 1994. V. 112. P. 148.
10. Клындюк А.И., Чижова Е.А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 4. С. 11.
11. Tripathi A.K., Lal H.B. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 2. P. 233.
12. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. B. 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946.
13. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 22. P. 15201.
14. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. // Physica B. 2000. V. 281&282. P. 510.
15. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.