

УДК 54–31:546.66:536.413:537.31/.32

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ОКСИДА $GdBaFeNiO_{5+\delta}$

© 2010 г. А. И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 20.08.2009 г.

Получен ферроникелат гадолиния-бария, изучены его кристаллическая структура, тепловое расширение и электрические свойства. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3910(2)$ нм, $c = 0.7582(6)$ нм, $V = 115.9(2) \times 10^{-3}$ нм³ ($\delta = 0.53$) и является полупроводником p -типа. Величина коэффициента линейного теплового расширения $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ составляет 1.32×10^{-5} , 1.72×10^{-5} и 1.37×10^{-5} К⁻¹ для температур 340–655, 655–870 и 870–1080 К соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые перовскитные оксиды типа $RBaM'M''O_{5+\delta}$ ($R - Y, P3\Phi$; $M', M'' - 3d$ -металл) обладают интересными электрофизическими характеристиками, которые позволяют рассматривать их как возможные материалы для катодов твердоэлектродных топливных элементов [1], полупроводниковых химических сенсоров газов [2], а также термоэлектрических преобразователей [3, 4]. В литературе описаны слоистые феррокупраты $RBaFeCuO_{5+\delta}$ [3–7], феррокобальтиты $RBaFeCoO_{5+\delta}$ [3, 4, 8, 9] и купрокобальтиты $RBaCuCoO_{5+\delta}$ [4, 8, 10–12]. Сведения о слоистых ферроникелатах $RBaFeNiO_{5+\delta}$ отсутствуют.

Цель данной работы – изучение кристаллической структуры полученного слоистого оксида $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ и определение на воздухе в интервале температур 300–1100 К его свойств: теплового расширения, электропроводности и термо-ЭДС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ферроникелат гадолиния-бария $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ синтезировали керамическим методом [5] из Gd_2O_3 (“х.ч.”), $BaCO_3$ (“ч.”), Fe_2O_3 (ОСЧ 2-4) и NiO (ОСЧ 10-2) на воздухе в интервале температур 1170–1470 К в течение 50 ч. На заключительной стадии керамику отжигали при 1170 К на воздухе в течение 5 ч для насыщения образцов кислородом.

РФА образца проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). ИК-спектр поглощения порошка записывали в таблетированной смеси с KBr (“х.ч.”) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500 см⁻¹ ($\Delta\nu \leq 2$ см⁻¹). Содержание в образце слабосвязанного кислорода (δ) определяли иодометрически ($\Delta\delta = \pm 0.01$). Тепловое расширение ($\Delta l/l_0$), электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики измеряли на воздухе в интервале температур

300–1100 К в динамическом режиме со средней скоростью нагрева–охлаждения 3–5 К/мин по методикам, приведенным в [3, 5, 6]. Значения энергии активации электропроводности (E_a) и термо-ЭДС (E), а также величины коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) (α) ферроникелата $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ находили из линейных участков зависимостей

$$\ln(\sigma T) = f(1/T),$$

$$S = f(1/T),$$

$$\Delta l/l_0 = f(T)$$

(коэффициент корреляции $R \geq 0.999$, $\delta(E_a, E, \alpha) \leq \pm 5\%$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После завершения синтеза образец $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ был (в пределах погрешности РФА) однофазным и имел тетрагональную структуру, рефлексы которой были проиндексированы в рамках пр. гр. $P4/mmm$ (рис. 1) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3910(2)$ нм, $c = 0.7582(6)$ нм, $V = 115.9(2) \times 10^{-3}$ нм³.

Согласно результатам иодометрии, содержание слабосвязанного кислорода в $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ составило $\delta = 0.53$. Можно заключить, что средняя степень окисления катионов $3d$ -металлов в этом соединении равна 2.83+. Найденные нами значения параметров элементарной ячейки $GdBaFeNiO_{5.53}$ хорошо согласуются с литературными данными для $GdBaFeCuO_{5.08}$ ($a = 0.3895$ нм, $c = 0.7993$ нм [3, 5]) и $GdBaFeCoO_{5.37}$ ($a = 0.3908$ нм, $c = 0.7613$ нм [3]). Как видно, параметр a для фаз $GdBaFeMO_{5+\delta}$ принимает близкие значения, что характерно для слоистых оксидов $RBaM'M''O_{5+\delta}$ [4], в то время как параметр c уменьшается в ряду $M: Cu \rightarrow Co \rightarrow Ni$ (антибатно содержанию в образцах слабосвязанного кислорода δ).

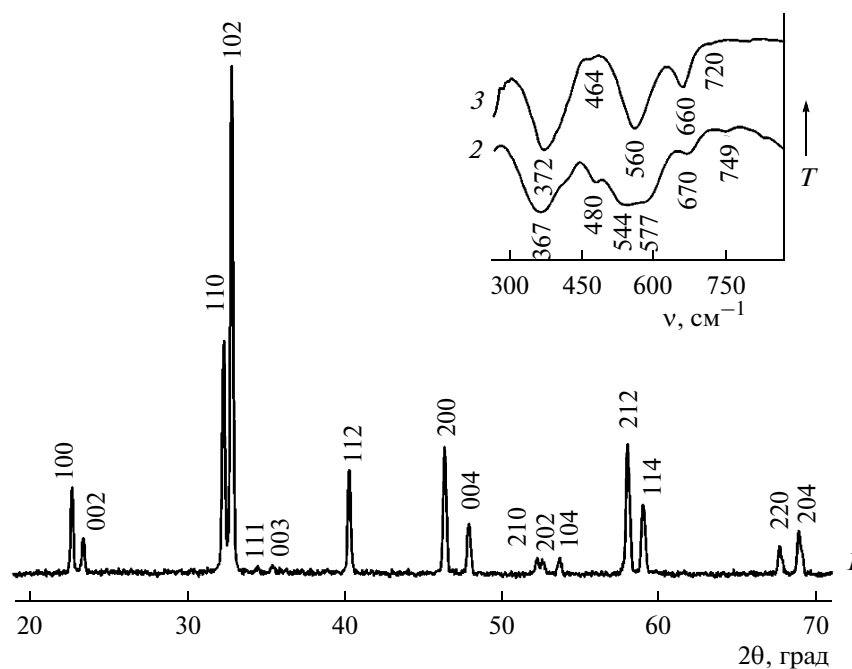


Рис. 1. Дифрактограмма (1) и ИК-спектры поглощения (2, 3) фаз $\text{GdBaFeNiO}_{5.53}$ (1, 2) и $\text{GdBaFeCuO}_{5.08}$ (3) [5].

На ИК-спектре поглощения порошка состава $\text{GdBaFeNiO}_{5.53}$ (рис. 1) наблюдаются три выраженные полосы поглощения с максимумами при 367 (ν_1), 544–577 (ν_2) и 670 (ν_3) см^{-1} , соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям металл-кислородных связей в плоскостях $[(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_2]$, а также валентным колебаниям апикального кислорода $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{—O—}(\text{Fe}, \text{Ni})$ связей (ν_3) в его структуре [5, 13]. Как видно, в структуре $\text{GdBaFeNiO}_{5.53}$ энергия взаимодействия металл-кислород в слоях $[(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_2]$ меньше, чем в направлении оси c ($\nu_2 < \nu_3$), что хорошо коррелирует с результатами РФА (осевое отношение для $\text{GdBaFeNiO}_{5.53}$ составляет $\frac{c}{2a} = 0.9696$).

Сравнение спектров поглощения фаз $\text{GdBaFeMO}_{5+\delta}$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) (рис. 1) позволяет сделать два вывода:

1) энергия взаимодействий металл-кислород в слоях $[(\text{Fe}, M)\text{O}_2]$ практически не зависит от δ ($\nu_2(M - \text{Ni}) = (544 + 577)/2 = 560.5 \text{ см}^{-1} \approx \nu_2(M - \text{Cu}) = 560 \text{ см}^{-1}$), а в направлении оси c возрастает с ростом δ ($\nu_3(M - \text{Cu}) = 560 \text{ см}^{-1} < \nu_3(M - \text{Ni}) = 570 \text{ см}^{-1}$);

2) расщепление синглета ν_2 для $\text{GdBaFeCuO}_{5.08}$ на дублет для $\text{GdBaFeNiO}_{5.53}$ указывает на то, что энергия взаимодействий металл-кислород в слоях $[(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_2]$ зависит от окружения в них кислорода и различается для связей Ni—O—Ni и Fe—O—Fe , которым,

очевидно, соответствуют низко- (544 см^{-1}) и высоко-частотное (577 см^{-1}) плечи полосы поглощения ν_2 .

На зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ наблюдаются два излома при температурах $T_1 = 655 \text{ К}$ и $T_2 = 870 \text{ К}$, сопровождающиеся изменением КЛТР образца (рис. 2). Возрастание КЛТР $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ в области температур 655–870 К ($T_1 < T < T_2$) обусловлено, по всей видимости, тем фактом, что именно в этом интервале температур происходит интенсивное выделение из образцов слабосвязанного кислорода [5, 8, 12]. Таким образом, в интервале температур 655–870 К расширение оксида $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ имеет как тепловую (рост ангармонизма колебаний), так и химическую природу (увеличение концентраций кислородных вакансий).

Как видно из рис. 3, ферроникелат гадолиния-бария является полупроводником p -типа, характер проводимости которого изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$) при $T_3 = 725 \text{ К}$, а коэффициент термо-ЭДС начинает резко увеличиваться вблизи $T_4 = 690 \text{ К}$, что обусловлено термической диссоциацией этого соединения [5, 8, 12].

Сравнив электрофизические свойства слоистых перовскитных оксидов $\text{GdBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ ($M'\text{M}'' = \text{FeCu}, \text{FeCo}, \text{CuCo}$) [3–5, 12], можно сделать два заключения:

1) вид зависимостей $\sigma = f(T)$ для фаз $\text{GdBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ не зависит от природы входящих в их состав $3d$ -металлов, а величина проводимости ок-

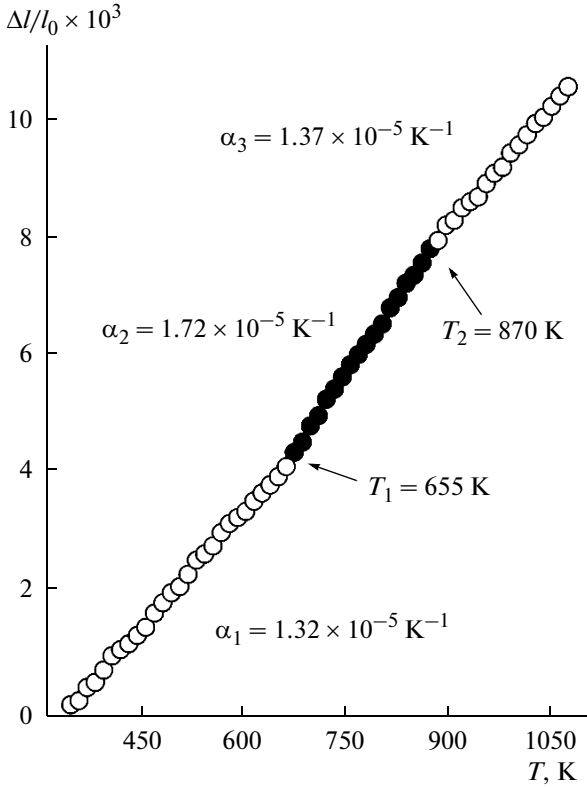


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения слоистого ферроникелата $GdBaFeNiO_{5+\delta}$.

сидов $GdBaFeMO_{5+\delta}$ при температурах, близких к комнатной, возрастает в ряду $M: Cu \rightarrow Co \rightarrow Ni$ (симбатно содержанию в образцах слабосвязанного кислорода) (рис. 3а);

2) величина термо-ЭДС и вид зависимостей $S = f(T)$ фаз $GdBaM'M''O_{5+\delta}$ сильно зависят от природы $3d$ -металлов в их составе. Иначе говоря, электропроводность слоистых перовскитных оксидов $RBaM'M''O_{5+\delta}$ (при одном и том же R) зависит в основном от их кислородной стехиометрии, тогда как термо-ЭДС в значительной степени определяется природой $3d$ -металлов, входящих в состав этих оксидов.

Энергия активации электропроводности $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ в исследованном интервале температур составила $E_a = 0.231$ эВ, а энергия активации термо-ЭДС $E = 0.042$ эВ. Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относятся слоистые перовскитные оксиды [4, 8, 9, 12], энергия активации термо-ЭДС отвечает энергии возбуждения полярона, а энергия переноса полярона (W) может быть найдена из выражения

$$W = E_a - E$$

(при переносе заряда поляронами большого радиуса $W \approx 0$; если $W > 0$, то перенос заряда осуществляется поляронами малого радиуса по прыжковому

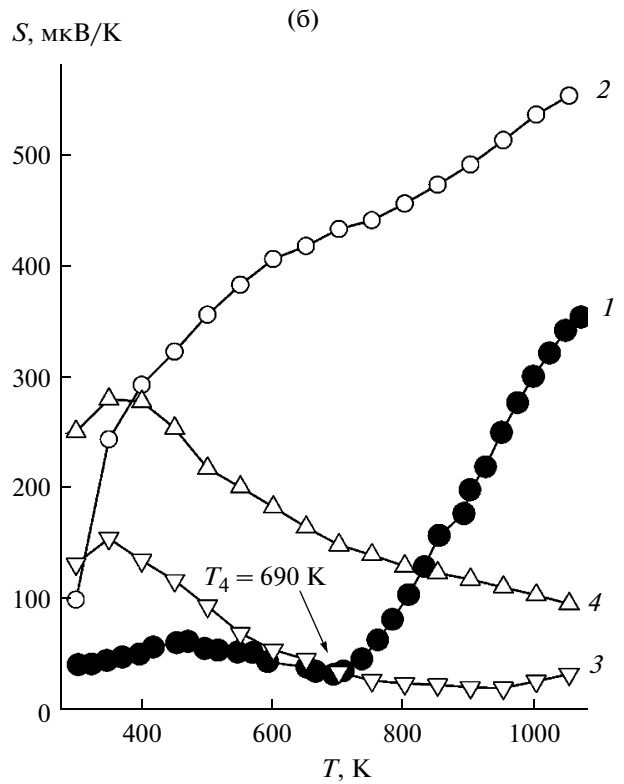
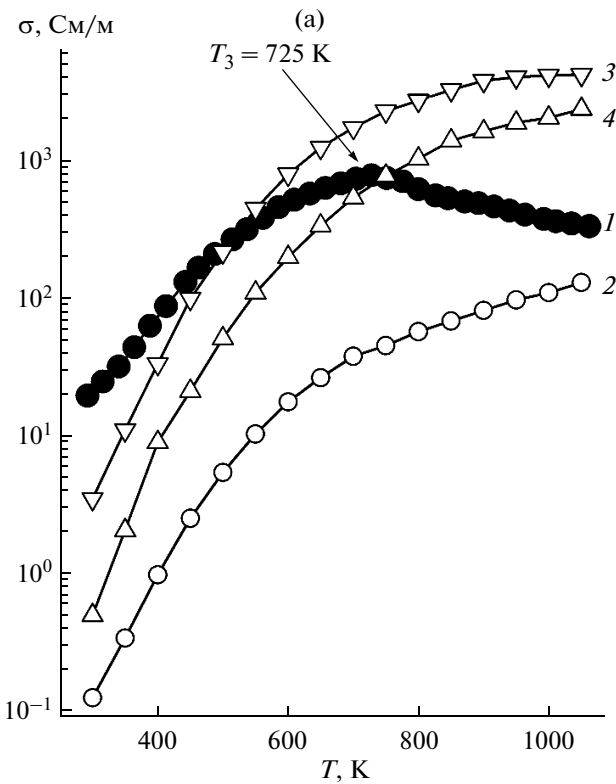


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) фаз $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ (1), $GdBaFeCuO_{5+\delta}$ (2) [4], $GdBaFeCoO_{5+\delta}$ (3) [4] и $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ (4) [4].

механизму) [14]. Значение $W = 0.189$ эВ, из чего следует, что перенос заряда в $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$ осуществляется поляронами малого радиуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый слоистый оксид $\text{GdBaFeNiO}_{5.53}$. Изучены его кристаллическая структура, тепловое расширение и электрофизические свойства. Соединение имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3910(2)$ нм, $c = 0.7582(5)$ нм и является полупроводником p -типа.

Найдены параметры электропереноса (энергия возбуждения и переноса носителя заряда) в $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$, а также величина его КЛТР: 1.37×10^{-5} , 1.72×10^{-5} и $1.37 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для интервалов температур 340–655, 655–870 и 870–1080 К соответственно.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Q., He T., He Q., Ji Ya. Electrochemical Performances of LaBaFeCuO_{5+x} and LaBaFeCoO_{5+x} as Potential Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 80–83.
2. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S. et al. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides // *Chem. Sensors.* 2004. V. 20. Suppl. B. P. 854–855.
3. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. Thermoelectric Properties of the Layered Oxides $\text{LnBaCo(Cu)FeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$) // *Funct. Mater.* 2009. V. 16. № 1. P. 17–22.
4. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Сазанович Н.В., Красуцкая Н.С. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов // *Термоэлектричество.* 2009. № 3. С. 72–80.
5. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$) // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
6. Pissas M., Mitros C., Kallias G. et al. Synthesis, Thermogravimetric and ^{57}Fe Moessbauer Studies of the Oxygen Deficient Perovskite REBaCuFeO_{5+x} Series ($\text{RE} = \text{Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu}$) // *Physica C.* 1992. V. 192. P. 35–40.
7. Linden J., Kochi M., Lehmus K. et al. Interplay between Cu and Fe Valences in $\text{BaR(Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_{5+\delta}$ Double Perovskites with $\text{R} = \text{Lu, Yb, Y, Eu, Sm, Nd, and Pr}$ // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 166. P. 118–127.
8. Клындюк А.И. Новые перовскитные оксиды $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe, Cu}$): синтез, структура и свойства // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 2. С. 26–260.
9. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура и электрофизические свойства феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$) // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 4. С. 625–629.
10. Barbey L., Nguyen N., Caignaert V. et al. Spin State and Variation of the Spin Orientation of Co(III) in the 112-Type Phase $\text{YBa(Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{)O}_5$ // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 112. P. 148–156.
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 p.).
12. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Слоистые купрокобальтиты $\text{RBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{Nd, Sm, Gd}$): синтез, структура и свойства // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 7. С. 1072–1076.
13. 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.
14. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.