

УДК 54-165:536.413.2:537.226:537.31:537.32:537.621.4

СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.3$)

© 2004 г. Е. А. Чижова*, А. И. Клындюк*, Л. А. Башкиров*, Г. С. Петров*, Л. В. Махнач**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск

**Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Белоруссии, Минск

Поступила в редакцию 11.06.2004 г.

Установлено образование твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ при $x \leq 0.3$. Определены параметры кристаллической структуры фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, исследованы их термическая стабильность, термическое расширение, электропроводность, коэффициент термо-э.д.с., магнитная восприимчивость и диэлектрические свойства. Показано, что замещение железа никелем приводит к значительному увеличению электропроводности и уменьшению коэффициентов термо-э.д.с. и линейного термического расширения, а также температур фазового перехода антиферромагнетик–парамагнетик и аномалий диэлектрических свойств фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительный интерес вызывают слоистые перовскитоподобные оксиды типа $\text{A}'\text{A}''\text{B}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$ ($\text{A}' - \text{PЗЭ}$; $\text{A}'' - \text{ЩЗЭ}$; $\text{B} - 3d$ -металл). К этому классу соединений относится и кислороддефицитный перовскитоподобный слоистый феррокупрат иттрия-бария $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$, полученный впервые в [1].

Соединение YBaCuFeO_5 имеет тетрагональную кристаллическую ячейку с параметрами $a = 0.3867$, $c = 0.7656$ нм (пр. гр. $P4mm$, $Z = 1$) [2], хотя, по мнению авторов [3], это соединение принадлежит к пр. гр. $P4/mmm$. При помощи магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии обнаружено антиферромагнитное упорядочение ионов железа в YBaCuFeO_5 при 460 [1], 446 [2], 440 К [4]. Детальное уточнение магнитной структуры YBaCuFeO_5 , проведенное в [3], показало наличие у этой фазы нескольких магнитных фазовых переходов, два из которых отнесены авторами к переходам парамагнетик $\rightleftharpoons$ антиферромагнетик I (вблизи 475 К) и антиферромагнетик I $\rightleftharpoons$ антиферромагнетик II (вблизи 240 К). Наличие магнитного перехода у YBaCuFeO_5 ниже комнатной температуры подтверждается результатами работы [5], авторы которой при помощи нейтронной дифрактометрии обнаружили у YBaCuFeO_5 наряду с переходом парамагнетик $\rightleftharpoons$ антиферромагнетик при 442 К дополнительный переход при 190 К, отнесенный ими к переходам соразмерная $\rightleftharpoons$ несоразмерная фаза. Подобный фазовый переход вблизи 200 К зафиксирован также в [4].

В [6] обнаружены аномалии диэлектрических свойств фазы YBaCuFeO_5 вблизи 460 и 560 К, при этом результаты дилатометрических исследований указывают на отсутствие структурных переходов в YBaCuFeO_5 на воздухе в интервале 300–1000 К.

Структура и свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} -$ редкоземельный элемент), а также твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ изучали в [7, 8]. Имеются данные о влиянии частичного замещения иттрия кальцием на магнитную структуру и свойства [3]. В [9] описаны структура, термическая стабильность и некоторые свойства твердых растворов $\text{YBaCu}_{1-x}\text{Co}_x\text{FeO}_{5+\delta}$, $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{YBaCoCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$.

Целью настоящей работы было исследование влияния замещения железа никелем на параметры кристаллической структуры и физико-химические свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) получали керамическим методом [6] из Y_2O_3 (ИТО-ЛЮМ7), Fe_2O_3 (ОСЧ 2-4), CuO (ОСЧ 9-2) NiO (ОСЧ 10-2) и BaCO_3 (ч.) на воздухе при 1170–1270 К в течение 40–80 ч. Для исследования термического расширения, электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10, толщиной 3–5 мм и бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе в течение 2–8 ч при 1270 К.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -, $\text{CoK}\alpha$ -излучение). ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) в интервале частот 300–1500 см^{-1} на приборах Specord 75 IR, Specord M80 и Nexus фирмы Thermo Nicolet. Термическую стабильность, термическое расширение и электропроводность образцов исследовали на воздухе в интервале температур 293–1020 К по методике, описанной в [10]. Термо-э.д.с. измеряли относительно серебра при помощи цифрового вольтметра Щ301/1. При определении перепада

Таблица 1. Структурные параметры твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$

x	a , нм	c , нм	$V \times 10^3$, нм ³	η	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{экср}}$, г/см ³	ρ , %	$\alpha \times 10^6$, К ⁻¹
0	0.3865	0.7656	114.4	0.9904	6.18	5.96	96	14.3 ± 0.7
0.001	0.3869	0.7656	114.6	0.9894	6.17	4.59	74	–
0.025	0.3873	0.7664	115.0	0.9894	6.15	4.91	80	–
0.050	0.3870	0.7649	114.6	0.9882	6.17	5.02	81	14.4 ± 0.7
0.100	0.3864	0.7626	113.9	0.9868	6.21	5.03	81	13.4 ± 0.7
0.200	0.3859	0.7611	113.3	0.9861	6.22	4.37	70	13.7 ± 0.7
0.300	0.3878	0.7618	114.5	0.9822	6.19	5.02	81	12.5 ± 0.6

температур применяли дифференциальное подключение термопар. Температурный градиент и температуру горячего конца образца контролировали при помощи вольтметра В7-38. Перед измерениями на торцы образцов наносили электроды путем вжигания серебряной пасты при 1070 К в течение 15 мин. Диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ исследовали в интервале 293–1020 К по методике [6]. Магнитную восприимчивость порошкообразных образцов исследовали при помощи метода Фарадея в магнитном поле 400 кА/м в интервале температур 77–700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Однофазные образцы твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ были получены до значений $x = 0.3$. Кристаллическая структура твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.3$) соответствует структуре соединения YBaCuFeO_5 , а параметры элементарной ячейки изменяются незначительно и немонотонно, проходя через максимум при $x = 0.025$ (табл. 1). Сложный характер зависимостей $a = f(x)$ и $c = f(x)$ для фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ связан, видимо, с тем, что в кристаллической решетке $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ присутствуют как Ni^{3+} , так и Ni^{2+} . Учитывая размеры ионов ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.0645$ нм, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.0600$ нм, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.0700$ нм для к. ч. 6 [11]), максимум на зависимостях $a = f(x)$ и $c = f(x)$ можно объяснить тем, что при $x < 0.025$ никель в $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ находится в виде Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$), а при $x > 0.025$ – в виде Ni^{3+} ($r_{\text{Ni}^{3+}} < r_{\text{Fe}^{3+}}$). Степень тетрагонального искажения ($\eta = c/2a$) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ уменьшается с ростом x (табл. 1), т.е. замещение железа никелем приводит к преимущественному сжатию ячейки в направлении оси c .

На ИК-спектрах твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ (рис. 1) обнаружены три полосы поглощения: при 370–380 (ν_1), 560–580 (ν_2) и 650–660 см^{-1} (ν_3), соответствующие, согласно [12], валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей $\text{Cu}(\text{Fe})\text{--O--Cu}(\text{Fe})$ в базальных плоскостях $[\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2]_\infty$, а также валентным колебаниям апикального кислорода связей Cu--O--Fe (ν_3). Замещение железа никелем приводит к смещению полос ν_1 и ν_2 в сторону меньших, а ν_3 – в сторону больших значений частоты. Таким образом, увеличение x в $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ приводит к изменению энергии связей металл–кислород: уменьшению в $[\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2]_\infty$ -слоях и увеличению в Cu--O--Fe -цепочках структуры YBaCuFeO_5 .

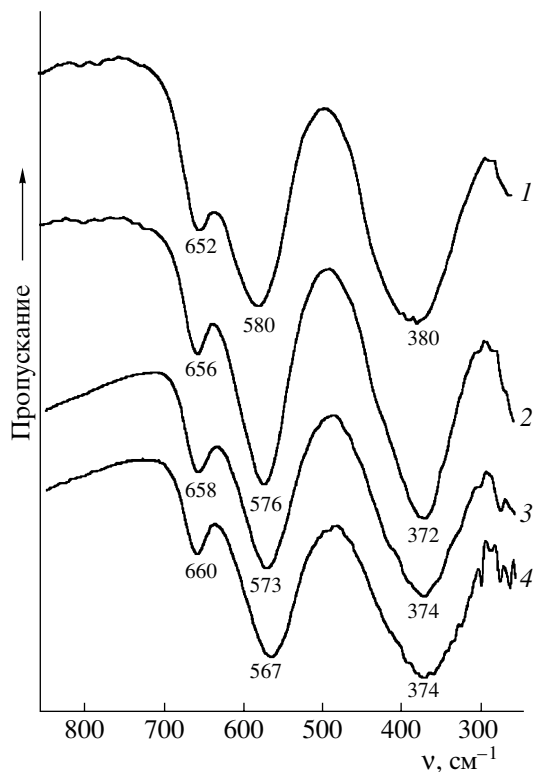


Рис. 1. ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ с $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4).

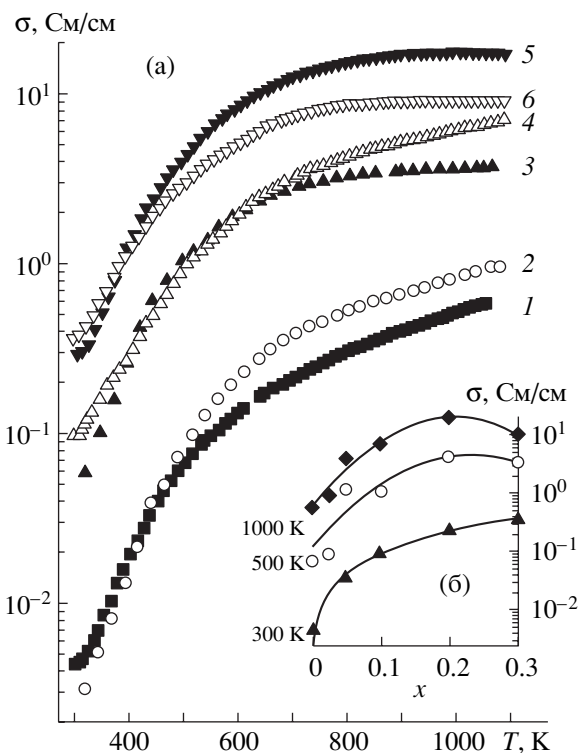


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости электропроводности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ с $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.2 (5), 0.3 (6).

Порошкообразные образцы твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ были термически устойчивы на воздухе до 1090 К (отсутствие потерь массы и термических эффектов на кривых ДТА). На температурных зависимостях относительного удлинения не обнаружено никаких аномалий, что указывает на отсутствие структурных переходов в этих фазах на воздухе в интервале 293–1020 К. Коэффициент линейного термического расширения (α) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ уменьшается с ростом x (табл. 1).

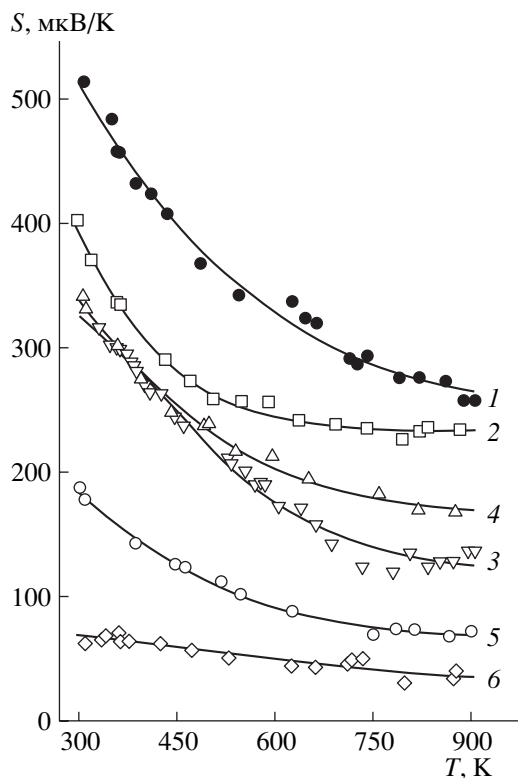


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термо-э.д.с. твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ с $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.2 (5), 0.3 (6).

Электропроводность твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ носит полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$) и возрастает при увеличении степени замещения железа никелем (рис. 2а). Проводимость образцов с $x = 0.2$ и 0.3 при $T \geq 1000$ К почти не зависит от температуры, что, видимо, обусловлено “истощением” примесных носителей заряда. На зависимостях $\sigma = f(x)$ для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ (рис. 2б) при высоких температурах $T > 400$ К при $x = 0.2$ наблюдается максимум. Значения энергии активации электро-

Таблица 2. Значения температур излома (T_σ) на зависимостях $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и энергий активации процессов переноса заряда (E_σ , E_S , E_m) в твердых растворах $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, рассчитанные по результатам измерения электропроводности и термо-э.д.с.

x	E_σ , эВ		T_σ , К	$E_S = E_p$, эВ	E_m , эВ
	300 К – T_σ	T_σ – 1100 К			
0	0.240 ± 0.001		–	0.120 ± 0.002	0.120 ± 0.002
0.025	0.302 ± 0.004	0.232 ± 0.003	630	0.069 ± 0.003	0.233 ± 0.004
0.050	0.226 ± 0.005	0.104 ± 0.001	610	0.118 ± 0.003	0.108 ± 0.005
0.100	0.230 ± 0.002	0.207 ± 0.001	785	0.081 ± 0.002	0.149 ± 0.002
0.200	0.237 ± 0.001	0.116 ± 0.002	700	0.054 ± 0.002	0.183 ± 0.002
0.300	0.188 ± 0.001	0.080 ± 0.001	775	0.016 ± 0.002	0.172 ± 0.001

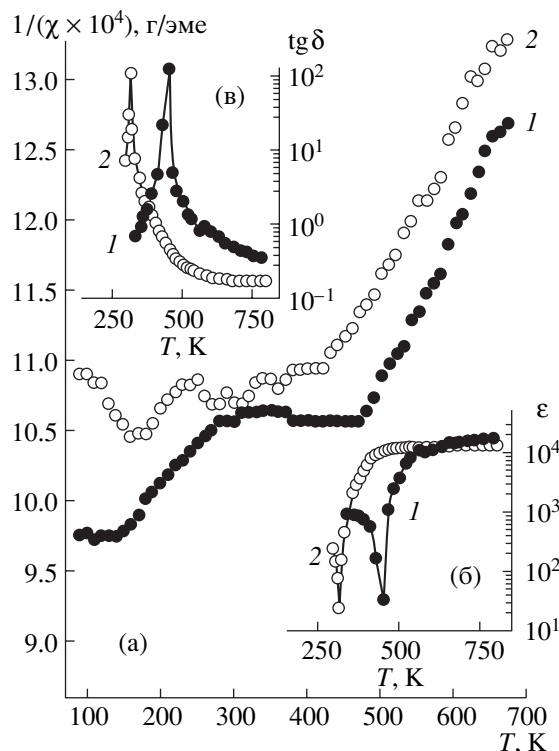


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а), диэлектрической проницаемости (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (в) фазы YBaCuFeO_5 (1) и твердого раствора $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_5$ (2).

проводности (E_σ), рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, а также температуры изломов (T_σ) на этих зависимостях приведены в табл. 2. Видно, что E_σ твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ при $T < T_\sigma$ близка к E_σ YBaCuFeO_5 (за исключением состава с $x = 0.025$), а при $T > T_\sigma$ — уменьшается при увеличении x .

Коэффициент термо-э.д.с. (S) фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур был положительным (рис. 3). Это указывает на то, что основными носителями заряда в этих фазах, как и в YBaCuFeO_5 , являются дырки, т.е. твердые растворы являются проводниками p -типа. Величина коэффициента термо-э.д.с. твердых растворов уменьшается с ростом температуры и с увеличением степени замещения

железа никелем (рис. 3). Значения энергии активации термо-э.д.с. (E_S) фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, рассчитанные из зависимостей $S = f(1/T)$, также уменьшаются с ростом x (табл. 2).

Транспортные свойства многих сложных оксидов со структурой перовскита или подобной ей часто описывают в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМР) [13]. Тогда из результатов измерений электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. можно определить параметры процессов переноса заряда: энергию активации (возбуждения) носителя заряда — ПМР ($E_p = E_S$), а также энергию активации миграции (подвижности) ПМР ($E_m = E_\sigma - E_p$). Как видно из данных, приведенных в табл. 2, частичное замещение железа никелем в целом приводит к уменьшению энергии возбуждения носителей заряда — дырок (E_p) и увеличению энергии активации их подвижности (E_m), что, вероятно, и обуславливает появление максимума на зависимостях $\sigma = f(x)$ для $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ при $x = 0.2$.

Замещение железа никелем слабо влияет на величину магнитной восприимчивости (χ) феррокупратов (рис. 4а), однако приводит к снижению температур магнитных фазовых переходов (парамагнетик $\rightleftharpoons$ антиферромагнетик (T_N) и соразмерная $\rightleftharpoons$ несоразмерная фаза (T^*)) (табл. 3). В парамагнитной области зависимость магнитной восприимчивости от температуры для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ подчиняется закону Кюри — Вейса $\chi = C/(T - \Theta)$, константы которого (C и Θ) приведены в табл. 3.

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для твердого раствора $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_5$, как и для фазы YBaCuFeO_5 , обнаружены аномалии (рис. 4б, 4в), температуры которых (T_ϵ) приведены в табл. 3.

Предварительная проверка сенсорных и каталитических свойств исследованных твердых растворов показала возможность их использования в качестве чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров газов и катализаторов окисления низших углеводородов кислородом воздуха [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения железа никелем на структуру и свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.3$). Увеличение содержания никеля приводит к увеличению электропроводности, уменьшению коэффициента термо-э.д.с. и КЛТР образцов, а также уменьшению температур магнитных фазовых переходов и аномалий диэлектрических свойств.

Таблица 3. Постоянные в законе Кюри–Вейса (C , Θ) и температуры магнитных фазовых переходов (T_N , T^*) и аномалий диэлектрических свойств (T_ϵ) фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$

x	$C \times 10^3$, эме К/Г	Θ , К	T_N , К	T^* , К	T_ϵ , К
0	8.90	–460	480	290	455
0.1	9.98	–660	435	250	315

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.
2. *Meyer C., Hartmann-Boutron F., Gros Y., Strobel P.* Moessbauer Study of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: Site Assignments of the Metallic Ions // *Solid State Commun.* 1990. V. 76. № 2. P. 163–168.
3. *Ruiz-Aragon M.J., Moran E., Amador U. et al.* Low-Temperature Magnetic Structure of YBaCuFeO_5 and the Effect of Partial Substitution of Yttrium by Calcium // *Phys. Rev. B.* 1998-II. V. 58. № 10. P. 6291–6297.
4. *Nagase M., Linden J., Miettinen J. et al.* Layered (Cu,Fe) Oxides of Double Perovskite Structure: Correlation between Structural and Magnetic Property Changes in $\text{BaY}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_{5+\delta}$ upon High-Pressure Heat Treatment // *Phys. Rev. B.* 1998-II. V. 58. № 6. P. 3371–3376.
5. *Mombru A.W., Prassides K., Christides C. et al.* Neutron Powder Diffraction Study ($T = 4.2\text{--}300\text{ K}$) and Polarization Analysis of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 1247–1258.
6. *Клындюк А.И., Петров Г.С., Башикиров Л.А.* Фазовые превращения YBaCuFeO_5 при 460 и 560 К // *Неорган. материалы.* 1999. Т. 35. № 9. С. 1122–1124.
7. *Pissas M., Mitros C., Kallias G. et al.* Synthesis, Thermogravimetric and ^{57}Fe Moessbauer Studies of the Oxygen Deficient Perovskite REBaCuFeO_{5+x} Series (RE = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu) // *Physica C.* 1992. V. 192. P. 35–40.
8. *Pardo H., Ortiz W.A., Araujo-Moreira F.M. et al.* A New Structure in the $\text{REBaCuFeO}_{5+\delta}$ Series: $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Structure and Magnetic Properties in the $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ System // *Physica C.* 1999. V. 313. P. 105–114.
9. *Rentschler T.* Substitution of Co into the System $\text{YBaFeCuO}_{5+\delta}$ // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 232. P. 43–52.
10. *Клындюк А.И., Петров Г.С., Башикиров Л.А.* Аномальные свойства твердых растворов на основе BaPbO_3 при высоких температурах // *Неорган. материалы.* 2001. Т. 37. № 4. С. 482–488.
11. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Revised Values of Effective Ionic Radii // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. Pt 5. P. 946–960.
12. *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.
13. *Махнач Л.В.* Синтез, структура и электрические свойства некоторых никелатов: Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2000.
14. *Чижова Е.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. и др.* Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 // *Матер. Междунар. науч.-техн. конф. "Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов (26–28 ноября 2003 г.).* Минск, 2003. С. 317–319.