

© Клындюк А. И., Чижова Е. А.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$

Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13 а,
e-mail: kai@rambler.ru

Рентгенофазовым и ИК спектроскопическим методами изучено влияние замещения лантана празеодимом на кристаллохимические параметры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$. На воздухе в интервале температур 300—1100 К исследованы тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС этих фаз. Определены значения термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) керамики в различных температурных интервалах и рассчитаны значения параметров электропереноса в этих оксидах.

Установлено, что замещение лантана празеодимом приводит к сжатию элементарной ячейки оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ и уменьшению содержания в них лабильного кислорода (δ), немонотонному уменьшению электропроводности и увеличению термо-ЭДС, уменьшению ТКЛР и затруднению переноса заряда в этих фазах.

Ключевые слова: слоистые оксиды, твердые растворы, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС.

Введение. Слоистые перовскитоподобные феррокупраты РЗЭ и бария $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$) обладают уникальными электрофизическими свойствами и содержат в своей структуре слабосвязанный кислород, которым могут легко и обратимо обмениваться с окружающей средой, что обуславливает интерес к этим соединениям как к основе для разработки функциональных материалов различного назначения. В последние годы эти оксиды рассматриваются как перспективные материалы для катодов среднетемпературных топливных элементов [1, 2], чувствительных элементов химических газовых сенсоров [3], а также термоэлектрических генераторов [4].

Среди соединений $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$) наибольшей проводимостью обладает фаза $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$, а наибольшими значениями термо-ЭДС характеризуется феррокупрат празеодима и бария [4]. В работе [5] установлено образование твердых растворов в системе $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ — $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, а также исследована их магнитная восприимчивость при температурах ниже комнатной.

В настоящей работе при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и ИК спектроскопии поглощения определены кристаллохимические параметры твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, а также на воздухе в интервале температур 300—1100 К изучены их тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС.

Экспериментальная часть. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ получали из La_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaCO_3 , Fe_2O_3 и CuO (квалификация не ниже «ч») керамическим методом на воздухе в интервале температур 1173—1273 К в течение 60—80 ч [6].

Поступило 16 августа 2010 г.

Идентификацию образцов проводили при помощи РФА (дифрактометр Bruker D8 Advance XRD (Germany), CuK_α -излучение). Погрешность определения параметров ячейки перовскита для феррокупратов составляла $\Delta a_p = \pm 0.0004$ нм. Инфракрасные спектры поглощения порошков феррокупратов снимали для образцов в виде таблеток с KBr («хч») на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300—1500 см^{-1} . Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

Тепловое расширение, электропроводность (четырёхконтактным методом на постоянном токе) и термо-ЭДС керамики $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ исследовали в динамическом режиме со средней скоростью нагревания—охлаждения 3—5 $\text{К} \cdot \text{мин}^{-1}$ по методикам [4, 6].

Величины (ТКЛР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ с погрешностью $\delta(\alpha) \leq \pm 5 \%$. Найденные экспериментально значения электропроводности керамики (σ_{Π}) пересчитывали на нулевую пористость ($\sigma_{\Pi=0}$),

используя соотношение $\sigma_{\Pi=0} = \sigma_{\Pi} \left(1 + \frac{\Pi}{1 + \Pi^{2/3}} \right)$ [7]. Пористость (Π) спеченных

образцов определяли по формуле $\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{рент}}} \right)$, где $\rho_{\text{рент}}$ — рентгенографическая,

а $\rho_{\text{эксп}}$ — кажущаяся плотность, определенная по массе и геометрическим размерам образцов. Значения энергии активации электропроводности (E_A) 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 $R \geq 0.999$).

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии синтеза все образцы были однофазными в пределах погрешности РФА и относились к структурному типу перовскита. При этом фаза $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и твердые растворы на ее основе $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) имели квазикубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) (рис. 1, кривые 1, 3—6), а фаза $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ — тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$) (рис. 1, кривые 2, 7) с параметром перовскитовой ячейки $a_p = 0.3889$ — 0.3924 нм (рис. 2, кривая 1). Согласно данным иодометрии, содержание слабосвязанного кислорода (δ) в образцах варьировалось от $\delta = 0.47$ для $\text{Ln} = \text{La}$ до $\delta = 0.28$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$ (рис. 2, кривая 2). Уменьшение размеров элементарной ячейки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ при замещении лантана празеодимом обусловлено главным образом «лантанидным сжатием» (согласно [8], для к. ч. = 8 значения ионных радиусов La^{3+} и Pr^{3+} составляют 0.118 и 0.114 нм соответственно), поскольку ранее нами было установлено, что в области $0.25 < \delta < 0.50$ величина элементарной ячейки фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ практически не зависит от δ [9].

На ИК спектре поглощения квазикубической фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ наблюдается две полосы поглощения с экстремумами при 368 и 604 см^{-1} (рис. 1, кривая 8), первая из которых отвечает деформационным, а вторая — валентным колебаниям $(\text{Cu/Fe})\text{—O—(Cu/Fe)}$ в структуре феррокупрата лантана—бария [6]. ИК спектр поглощения тетрагонального феррокупрата празеодима—бария $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 1, кривая 12) содержит 3 выраженные полосы поглощения с экстремумами при 360 (ν_1), 560 (ν_2) и 660 (ν_3) см^{-1} , согласно [10], соответствующие деформационным (ν_1) и валентным (ν_2) колебаниям $(\text{Cu/Fe})\text{—O—(Cu/Fe)}$ связей в базальных $[(\text{Cu/Fe})\text{O}_2]$ слоях и валентным колебаниям (ν_3) апикального кислорода связей $(\text{Cu/Fe})\text{—O—(Cu/Fe)}$ в структуре фазы типа $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$. На спектрах поглощения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 1, кривые 9—11) наблюдается 2 выраженных полосы поглощения с экстремумами при 370—374 (ν_1) и 553—559 (ν_2) см^{-1} , а также сателлитная полоса с экстремумом при 609—612 (ν_3) см^{-1} . Таким образом, замещение лантана празеодимом приводит

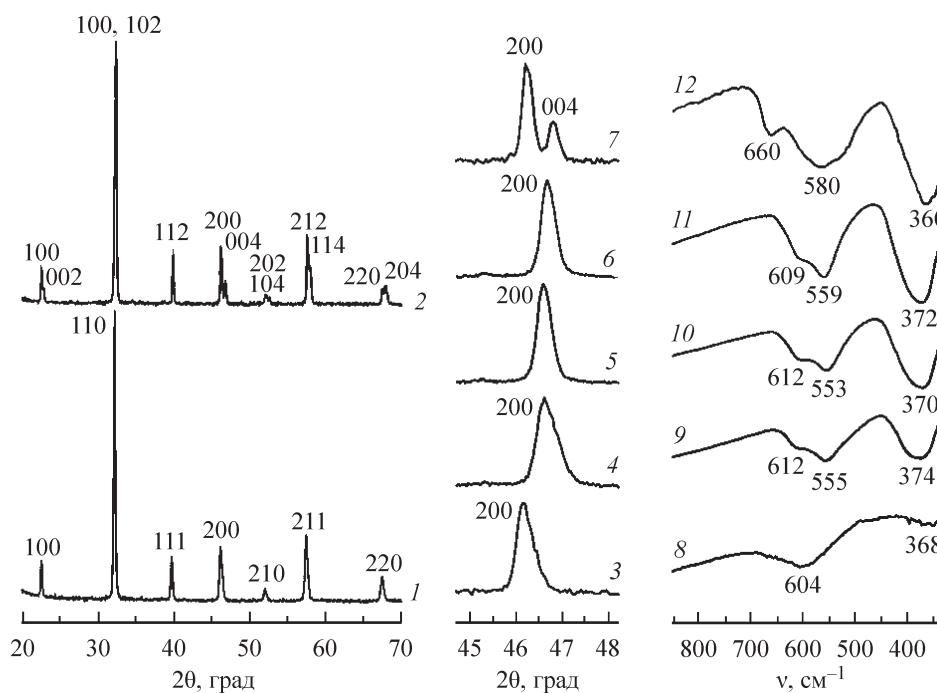


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) (1, 2), рефлексы (200) и (004) (3—7) и ИК спектры поглощения (8—12) порошков твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$.
 $x = 0.00$ (1, 3, 8), 0.25 (4, 9), 0.50 (5, 10), 0.75 (6, 11), 1.00 (2, 7, 12).

к искажению (сжатию в направлении, перпендикулярном слоям $[(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2]$) металл-кислородных полиэдров $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_{5(6)}$ в структуре твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, которое, однако, невелико и не проявляется на рентгеновских дифрактограммах образцов.

Полосы поглощения ν_2 и ν_3 твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ близки и смещены в сторону меньших волновых чисел по сравнению с фазой $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, из чего следует, что интенсивность металл-кислородных взаимодействий в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ близка и сильнее, чем в феррокупрате празеодима—бария. Результаты ИК спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА, согласно которым размеры перовскитовой ячейки твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, в пределах погрешности их определения практически совпадают и значительно меньше размеров перовскитовой ячейки граничных фаз $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) (рис. 2, кривая 1).

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) всех исследованных оксидов (кроме фазы $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$) наблюдался излом в области температур $T^* = 620\text{—}650$ К (рис. 3, а), сопровождающийся возрастанием ТКЛР образцов (см. таблицу). Обнаруженная аномалия теплового расширения образцов связана с выделением из их структуры слабосвязанного кислорода (δ) [6], вследствие чего возрастание ТКЛР керамики при температурах выше T^* можно связать с «химическим расширением» образцов, т. е. с возрастанием концентрации кислородных вакансий в их структуре при выделении из нее слабосвязанного кислорода [9]. Значения ТКЛР твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ значительно ниже, чем фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, что указывает на увеличение энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре исследованных оксидов при замещении лантана празеодимом.

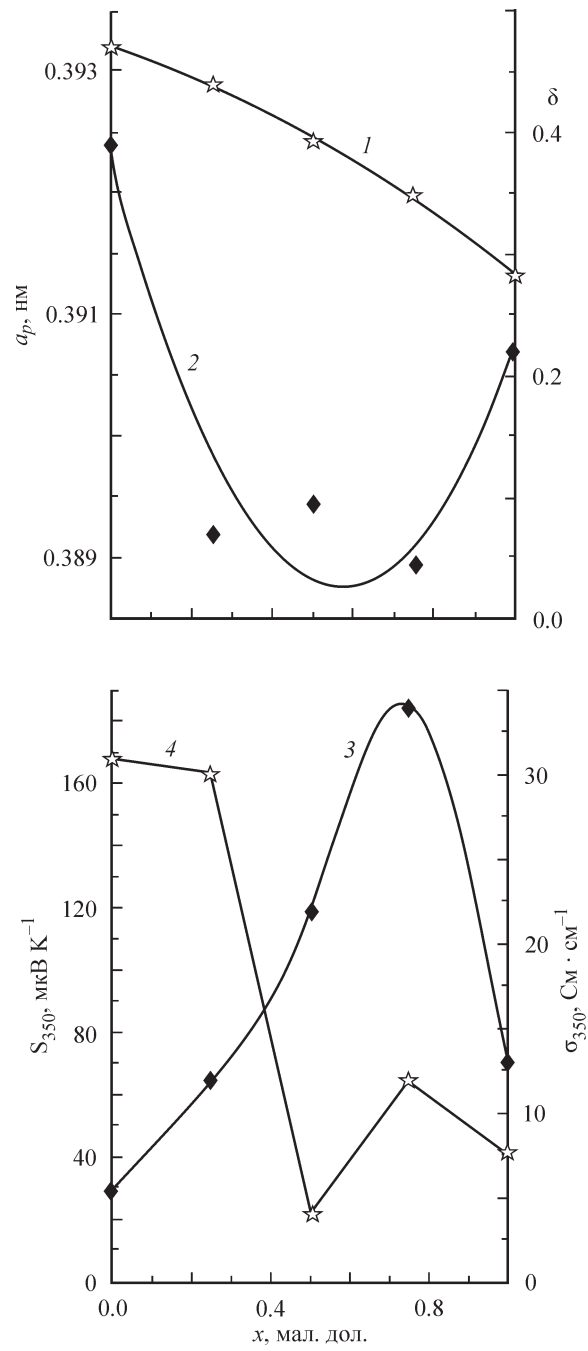


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра перовскитовой ячейки a_p (1), индекса кислородной нестехиометрии δ (2), термо-ЭДС S_{350} (3) и электропроводности σ_{350} (4) твердых растворов $La_{1-x}Pr_xBaCuFeO_{5+\delta}$.

Линии на рисунке только показывают ход соответствующих зависимостей и не имеют определенного физического смысла.

Значения коэффициентов линейного теплового расширения (α) для различных температурных интервалов, а также параметров электропереноса (E_A , E_S , E_m) керамических образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$

x	T*, К	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$		$E_A, \text{эВ}$	$E_S, \text{эВ}$	$E_m, \text{эВ}$
		$T < T^*$	$T^* < T$			
0.00	625	14.4	20.2	0.065	0.020	0.045
0.25	620	12.0	15.8	0.092	0.042	0.050
0.50	650	12.9	17.6	0.103	0.043	0.060
0.75	625	13.4	17.2	0.097	0.035	0.062
1.00	—	15.3		0.126	0.014	0.112

Данные дилатометрии хорошо согласуются с результатами структурных исследований фаз $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$.

Как видно из рис. 3, б, в, феррокупраты лантана (празеодима)—бария являются полупроводниками *p*-типа, характер электропроводности которых (σ) изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$) в области температур 620—720 К (рис. 3, б), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает резко возрастать вблизи 690—740 К (рис. 3, в), что обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода [6]. Температуры максимума электропроводности (и минимума термо-ЭДС) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ были выше, чем для незамещенных фаз $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), что указывает на увеличение термической стабильности слоистых феррокупратов РЗЭ—бария при частичном изовалентном замещении РЗЭ в их структуре. Иначе говоря, такое замещение приводит к стабилизации структуры слоистых перовскитовых оксидов. Следует отметить хорошее согласование результатов измерения электрофизических свойств образцов и данных дилатометрии.

Электропроводность твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ по сравнению с незамещенными фазами возрастает при замещении 25 мол. % лантана празеодимом и 25 мол. % празеодима лантаном (рис. 2, кривая 4; рис. 3, б), что обусловлено возрастанием концентрации основных носителей заряда («дырок») в образцах. В первом случае это объясняется сжатием перовскитовой ячейки оксидов, приводящим к увеличению степени перекрытия *3d*-орбиталей меди (железа) с *2p*-орбиталами кислорода, во втором — ростом содержания в образцах слабосвязанного кислорода (рис. 2, кривая 2). Значения электропроводности твердого раствора $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ аномально низки (рис. 2, кривая 4; рис. 3, б); причиной этого может быть разрушение перколяционной проводящей сетки в проводящих $\text{La}(\text{Pr})\text{O}_\delta$ -слоях, хотя для подтверждения этого предположения необходимо проведение дополнительных исследований.

Возрастание термо-ЭДС твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ с ростом *x* объясняется уменьшением концентрации в них основных носителей заряда («дырок») вследствие уменьшения содержания в них кислорода ($5 + \delta$) (рис. 2, кривая 2). При этом максимальных значений термо-ЭДС следовало ожидать от фазы $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$, характеризующейся наименьшим содержанием кислорода, тогда как при $T < 800$ К величина S твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ значительно больше, чем у незамещенного феррокупрата празеодима—бария (рис. 2, кривая 3). Одним из возможных объяснений аномально высокой термо-ЭДС фаз $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ в области средних температур может служить высказанное в [6, 11] предположение о том, что электротранспортные свойства слоистых феррокупратов РЗЭ—бария зависят от электронной конфигурации (состояния *4f*-электронов) РЗЭ.

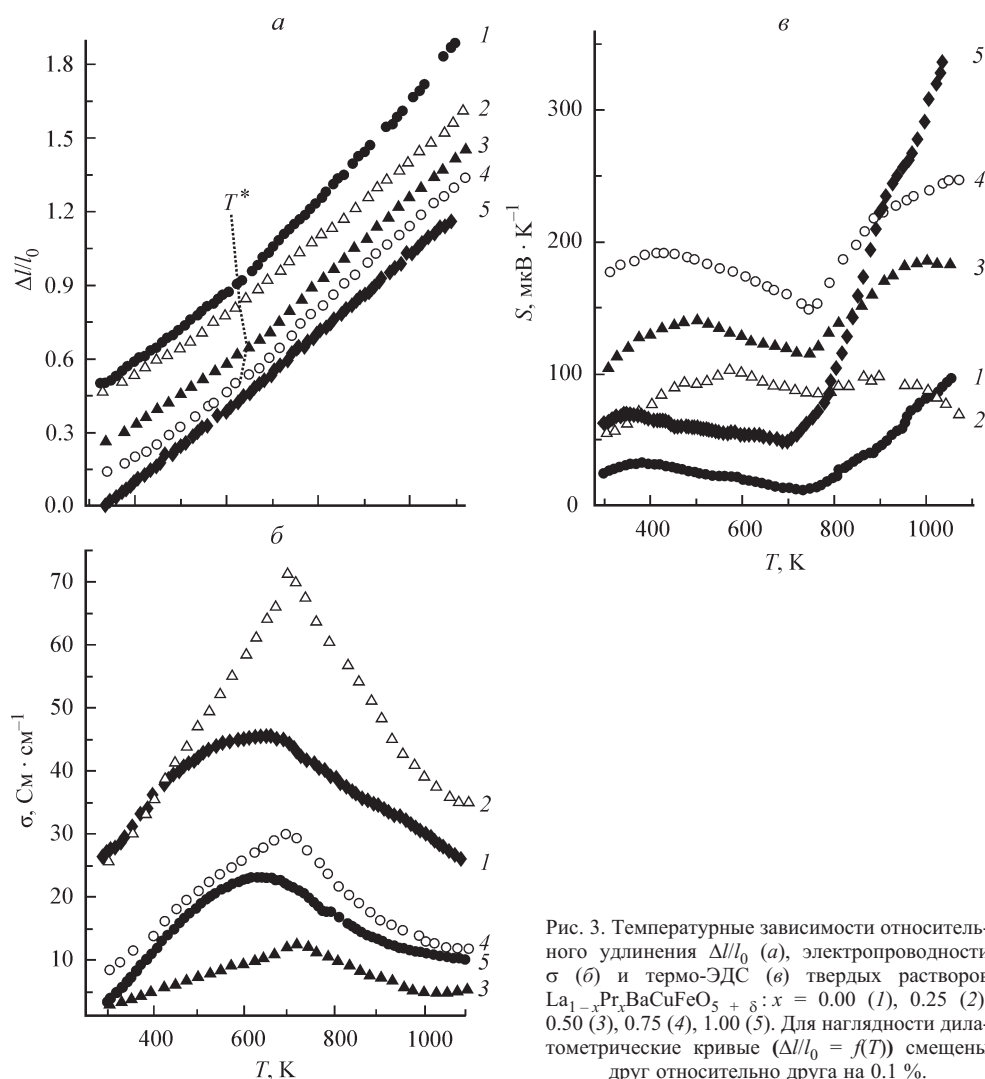


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ (а), электропроводности σ (б) и термо-ЭДС (в) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$; $x = 0.00$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 (5). Для наглядности дилатометрические кривые ($\Delta l/l_0 = f(T)$) смещены друг относительно друга на 0.1 %.

Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относятся слоистые феррокупраты лантана (празеодима)—бария, температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС описываются соотношениями

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

где $E_A = E_S + E_m$ и E_S — энергии активации соответственно электропроводности и термо-ЭДС. Величина E_S характеризует энергию возбуждения полярона, а E_m — энергию переноса полярона (при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса $E_m \approx 0$; при $E_m > 0$ перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса по прыжковому механизму) [12].

Значения параметров электропереноса фаз $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (E_A , E_S и E_m) приведены в таблице. Как видно, энергия возбуждения носителей заряда в исследо-

ванных оксидах немонотонно изменяется при замещении лантана празеодимом, проходя через максимум $E_S = 0.043$ эВ для состава $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, тогда как энергия переноса носителей заряда (поляронов малого радиуса) с ростом x возрастает от значения $E_m = 0.045$ эВ для фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ до $E_m = 0.112$ эВ для соединений $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Как видно, энергия переноса поляронов в феррокупратах $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ изменяется антибатно величине индекса их кислородной нестехиометрии, тогда как энергия возбуждения поляронов в этих оксидах возрастает при замещении как лантана празеодимом, так и празеодима лантаном и достигает максимального значения для твердого раствора $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$.

Одним из основных параметров термоэлектрических материалов, характеризующим эффективность переноса заряда в их структуре, является фактор мощности P , который рассчитывается по формуле

$$P = S^2 \sigma.$$

Максимальным значением фактора мощности среди исследованных составов характеризуется незамещенный феррокупрат празеодима—лантана $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($P \approx 140$ мкВт · м⁻¹ · К⁻² при температуре 1050 К), из чего следует, что замещение празеодима лантаном в целом не приводит к улучшению термоэлектрических свойств фаз $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ при высоких температурах. Вместе с тем при средних температурах наибольшими значениями параметра P характеризуется твердый раствор $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($P \approx 80$ мкВт · м⁻¹ · К⁻² при температурах 600—650 К), что указывает на возможность повышения термоэлектрической эффективности слоистых феррокупратов РЗЭ-бария при средних температурах путем частичного замещения в их структуре одного РЗЭ другим.

Заключение. В работе синтезированы твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, при помощи рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии поглощения изучены кристаллохимические параметры этих соединений, на воздухе в области температур 300—1100 К изучены тепловое расширение и электрофизические свойства этих фаз. Установлено, что замещение лантана празеодимом приводит к сжатию элементарной ячейки фаз $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ и уменьшению содержания в них кислорода ($5 + \delta$), немонотонному уменьшению электропроводности и росту термо-ЭДС, уменьшению ТКЛР, а также возрастанию энергии возбуждения и переноса носителей заряда (поляронов малого радиуса) в их структуре.

Авторы выражают благодарность В. М. Кононовичу за запись порошковых дифрактограмм, Т. И. Баранниковой за запись ИК спектров поглощения и Н. С. Красуцкой за помощь при проведении измерений.

Работа выполнена в рамках программы «Кристаллические и молекулярные структуры» (ГКПНИ Республики Беларусь «КМС»).

Список литературы

1. Zhou Q., He T., He Q., Ji Yu. Electrochemical Performances of $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ and $\text{LaBaCuCoO}_{5+\delta}$ as Potential Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 80—83.
2. Ling Y., Lin B., Zhao L., Zhang X., Yu J., Peng R., Meng G., Liu X. Layered Perovskite LaBaCuMO_{5+x} (M = Fe, Co) Cathodes for Intermediate-Temperature Protonic Ceramic Membrane Fuel Cells // *J. Alloys. Comp.* 2010. V. 493. P. 252—255.
3. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S., Chizhova Ye., Chabatar A., Kunitski L., Bashkirov L. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides // *Chemical Sensors. Suppl. B.* 2004. V. 20. P. 854—855.
4. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитовых оксидов // *Термоэлектричество.* 2009. № 3. С. 76—84.

5. Pardo H., Ortiz W. A., Araujo-Moreira F. M., Suescun L., Toby B., Quagliata E., Negreira C. A., Prassides K., Momburu A. W. A New Structure in the REBaCuFeO_{5+δ} Series: LaBaCuFeO_{5+δ}. Structure and Magnetic Properties in the La_{1-x}Pr_xBaCuFeO_{5+δ} System // *Physica C*. 1999. V. 313. P. 105—114.
6. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Свойства фаз RBaCuFeO_{5+δ} (R — Y, La, Pr, Nd, Sm—Lu) // *Неорган. матер.* 2006. Т. 42. № 5. С. 611—622.
7. Tripathi A. K., Lal H. B. Electrical Transport in Rare—Earth Orthochromites // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. N 2. P. 233—242.
8. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised Values of Effective Ionic Radii // *Acta Crystallogr.* 1969. V. 25B. Pt 5. P. 946—960.
9. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Свойства перовскитоподобных фаз LnBaCuFeO_{5+δ} (Ln — La, Pr) // *Физ. и хим. стекла*. 2008. Т. 34. № 3. С. 410—416.
10. Atanassova Y. K., Popov V. N., Bogachev G. G., Iliev M. N., Mitros C., Psycharis V., Pissas M. Raman- and Infrared-Active Phonons in YBaCuFeO₅: Experiment and Lattice Dynamics // *Phys. Rev. B*. 1993-II. V. 47. N 22. P. 15 201—15 207.
11. Клындюк А. И. Структура и электропроводность твердых растворов Sm_{1/2}Gd_{1/2}BaCuFeO_{5.05}, Gd_{1/2}Yb_{1/2}BaCuFeO_{5.02} и Ho_{1/3}Yb_{2/3}BaCuFeO_{5.05} // *ЖНХ*. 2007. Т. 52. № 3. С. 370—374.
12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.