

УДК 54-31:536.413:537.31/.32:537.621.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Gd}$)

© 2013 г. А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 17.01.2012 г.

Синтезированы слоистые оксиды $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Gd}$). Изучены их кристаллическая структура, термическая стабильность, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и магнитная восприимчивость. Установлено, что соединения имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$) с параметрами ячейки $a = 0.3909(2)$, $c = 0.7695(6)$ нм ($\text{Ln} - \text{Nd}$, $\delta = 0.65$); $a = 0.3908(3)$, $c = 0.7662(6)$ нм ($\text{Ln} - \text{Sm}$, $\delta = 0.37$); $a = 0.3908(2)$, $c = 0.7613(6)$ нм ($\text{Ln} - \text{Gd}$, $\delta = 0.37$). Соединения $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ являются антиферромагнитными полупроводниками p -типа, электропроводность и коэффициент линейного теплового расширения которых уменьшаются, а термо-ЭДС и температура антиферромагнитного упорядочения возрастают при уменьшении ионного радиуса Ln^{3+} . Величина коэффициента линейного теплового расширения оксидов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ вблизи 518–653 К возрастает от $(12.9\text{--}16.6) \times 10^{-6}$ до $(19.3\text{--}26.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено выделением из образцов слабо-связанного кислорода. Определены параметры переноса заряда в $[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$ -слоях кристаллической структуры фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$.

DOI: 10.7868/S0002337X13030081

ВВЕДЕНИЕ

Для слоистых перовскитов $\text{LnBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y, PЗЭ}$; $\text{M} - 3d$ -металл) характерна выраженная корреляция между структурой, магнитными, тепло- и электрофизическими свойствами. Сильное перекрывание $3d$ -орбиталей катионов переходных металлов и $2p$ -орбиталей анионов кислорода играет ключевую роль в поведении этих оксидов, определяя их уникальные электротранспортные и магнитные свойства. Кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ демонстрируют переход металл \rightarrow диэлектрик и ряд магнитных переходов, обусловленных взаимодействием спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы катионов кобальта [1–3], а также высокую термо-ЭДС, обусловленную спин-орбитальным вырождением $3d$ -электронов кобальта [4].

Высокие значения электропроводности фаз $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и подвижности анионов кислорода в их структуре позволяют рассматривать эти оксиды в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов [5], а также основы для разработки новых кислород-ионных проводников [6].

Богатство свойств перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ определяет двумерность их структуры и различия в зарядовых и спиновых состояниях входящих в их состав катионов кобальта, которые зависят от кислородной нестехиометрии (δ) фаз $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и величин энергий расщепления кристаллическим полем ($\Delta_{\text{КП}}$) и внутриатомного обменного взаимодействия (J_H) [7]. В зависимости от соотношения $\Delta_{\text{КП}}$ и J_H ионы кобальта могут находиться в

низко- (LS), промежуточно- (IS) и высокоспиновом (HS) состояниях. При низких температурах энергетически более выгодными являются состояния LS и IS . С ростом температуры в кобальтитах протекают спиновые переходы $LS \rightarrow IS \rightarrow HS$ [4, 7–9].

Ферриты $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ также обладают интересными электрическими и магнитными свойствами, которые зависят от содержания в них кислорода и резко изменяются при зарядовом упорядочении катионов железа в их структуре (переход Вервея) [10].

Помимо кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [1–6, 8] и ферритов $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ [10], большой интерес вызывают слоистые перовскиты типа $\text{LnBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$, B -подрешетка которых в равной степени заполнена ионами различных $3d$ -металлов ($\text{M}', \text{M}'' - \text{Fe, Co, Cu}$). К таким соединениям относятся феррокупраты $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ [11–13], купрокобальтиты $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y, La}$) [7, 13–15] и феррокобальтиты $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}$ [15], $\text{Tb} - \text{Ho, Y}$ [16]).

Цель данной работы – синтез феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Gd}$), определение параметров их кристаллической структуры, изучение их термической стабильности, теплового расширения, магнитной восприимчивости и электрофизических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Nd, Sm, Gd}$) синтезировали из оксидов Nd_2O_3 (“х.ч.”), Sm_2O_3 (“х.ч.”), Gd_2O_3 (“х.ч.”), Fe_2O_3

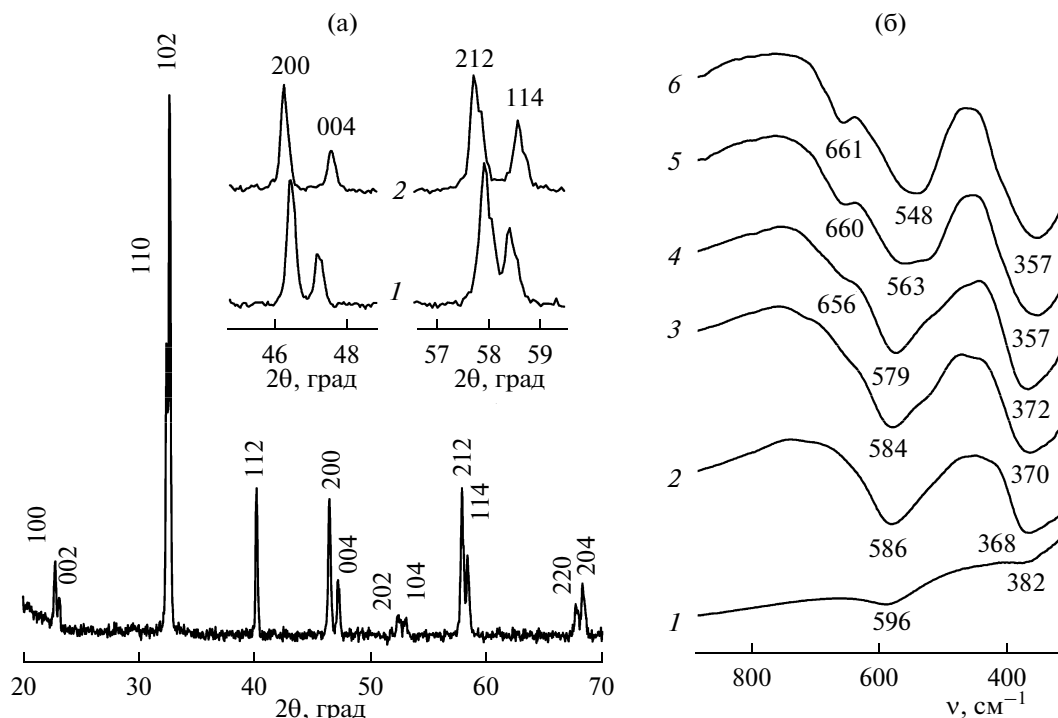


Рис. 1. Дифрактограмма фазы $\text{NdBaFeCoO}_{5.65}$ (на вставке – рефлексы 200 и 004, 212 и 114 для $\text{NdBaFeCoO}_{5.65}$ (1) и $\text{NdBaFeCoO}_{5.28}$ (2)) (а) и ИК-спектры поглощения феррокобальтитов $\text{NdBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.65$ (1), 0.28 (4)), $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.37$ (2), 0.05 (5)) и $\text{GdBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.37$ (3), 0.04 (6)) (б).

(ОСЧ 2–4), Co_3O_4 (“ч.д.а.”) и карбоната бария BaCO_3 (“ч.”) на воздухе при температурах 1173–1473 К в течение 60 ч [12, 15, 16]. Для получения образцов с пониженным содержанием кислорода часть порошков $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ дополнительно отжигали при 1073 К в течение 10 ч в токе N_2 ($p(\text{O}_2) = 10^2$ Па), после чего медленно (со скоростью 2–6 К/мин) охлаждали до комнатной температуры с печью, не отключая подачу газа. Для изучения теплового расширения, электропроводности и термо-ЭДС из полученных порошков под давлением 100 МПа прессовали таблетки диаметром 9 и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5 × 5 × 30 мм, которые затем спекали на воздухе при 1473 К в течение 10 ч.

Содержание в образцах слабосвязанного кислорода (δ) определяли иодометрически ($\Delta\delta = \pm 0.01$). РФА порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). ИК-спектры поглощения порошков записывали в таблетированных смесях с KBr (“х.ч.”), содержащих ~0.5 мас. % образца, на фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 300–1500 cm^{-1} ($\Delta\nu \leq \pm 2$ cm^{-1}). Термическую стабильность фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ исследовали на термоанализаторе Mettler Toledo (Ln – Nd) и дериватографе MOM Q-1500D системы Paulik–Paulik–Erdey (Ln – Sm, Gd) на воздухе ($p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4$ Па) в интервале температур 293–

1173 К [15, 16]. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) поликристаллических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [17] с точностью $\leq \pm 5$ и $\leq \pm 10\%$ соответственно. Экспериментальные значения σ керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике, приведенной в [17, 18]. Величины энергии активации электропроводности (E_a) и термо-ЭДС (E_S) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ (коэффициент корреляции $R \geq 0.999$). Значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ с погрешностью $\leq \pm 5\%$. Магнитную восприимчивость (χ) $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ определяли пондеромоторным методом в магнитном поле $H = 8.6$ кЭ и диапазоне температур 77–950 К¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные на воздухе ($p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4$ Па) феррокобальтиты $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Nd, Sm, Gd) были однофазными в пределах погрешности РФА (рис. 1а) и имели тетрагональную структуру, рефлексы которой были проиндифициро-

¹ Измерения проведены С.С. Дорофейчиком (ГНПО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”).

Таблица 1. Значения параметров кристаллической структуры феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$

Ln	δ	a , нм	c , нм	V , нм ³	c/a
Nd	0.65	0.3909(2)	0.7695(6)	0.1176(2)	1.9685
	0.28	0.3925(3)	0.7646(9)	0.1178(3)	1.9480
Sm	0.37	0.3908(2)	0.7662(6)	0.1170(2)	1.9606
	0.05	0.3934(2)	0.7618(6)	0.1179(2)	1.9365
Gd	0.37	0.3908(2)	0.7613(6)	0.1162(2)	1.9481
	0.04	0.3931(2)	0.7582(6)	0.1172(2)	1.9288

Таблица 2. Значения КХР (α_δ) и КТР (α_T), а также энергий активации процессов электропереноса (E_a , E_S , E_m) оксидов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$

Ln	Nd	Sm	Gd
$\alpha_{a,\delta} \times 10^3$	11.04	20.72	17.78
$\alpha_{c,\delta} \times 10^3$	–17.27	–18.00	–12.36
$\alpha_{V,\delta} \times 10^3$	4.59	23.94	25.97
$\alpha_T \times 10^6$, К ^{–1}	16.6 ($T < 653$ К)	13.6 ($T < 518$ К)	12.9 ($T < 553$ К)
	26.5 ($T > 653$ К)	19.3 ($T > 518$ К)	19.8 ($T > 553$ К)
E_a , эВ	0.118	0.241	0.313
E_S , эВ	0.007	0.114	0.092
E_m , эВ	0.111	0.127	0.221

ваны в рамках пр. гр. $P4/mmm$ с параметрами $a = 0.3908\text{--}0.3909$ нм, $c = 0.7613\text{--}0.7695$ нм (табл. 1). Как видно, уменьшение ионного радиуса лантанида приводит к закономерному уменьшению размеров элементарной ячейки оксидов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (для координационного числа 8 $R_{\text{Nd}^{3+}} = 0.112$ нм, $R_{\text{Sm}^{3+}} = 0.109$ нм и $R_{\text{Gd}^{3+}} = 0.106$ нм [19]).

После восстановления образцов в токе N_2 ($p(\text{O}_2) = 10^2$ Па) структура их не изменялась, а объем ячейки закономерно возрастал из-за уменьшения δ (табл. 1). При этом параметры ячейки феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ с ростом концентрации кислородных вакансий в слоях LnO_δ изменялись различным образом: параметр a возрастал, а параметр c уменьшался при снижении содержания в образцах слабосвязанного кислорода δ . Как следствие, уменьшение δ приводило к увеличению степени тетрагонального искажения феррокобальтитов (уменьшению осевого отношения c/a) (табл. 1).

Рассчитанные по формулам [20]

$$\alpha_{a,\delta} = -\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \delta}\right)_T,$$

$$\alpha_{c,\delta} = -\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \delta}\right)_T,$$

$$\alpha_{V,\delta} = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \delta}\right)_T$$

значения коэффициентов линейного ($\alpha_{a,\delta}$ и $\alpha_{c,\delta}$) и объемного ($\alpha_{V,\delta}$) химического расширения (КХР) фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ приведены в табл. 2. Как видно, для Ln – Sm, Gd уменьшение ионного радиуса РЗЭ приводит к уменьшению (по абсолютному значению) линейных КХР феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$. Для Ln – Nd значение $\alpha_{a,\delta}$ почти в 2 раза ниже, чем для Ln – Sm, Gd (табл. 2). Причина такого различия, возможно, заключается в том, что расчет КХР оксидов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ проведен для различных интервалов степени заполнения (Θ) слоев LnO_δ слабосвязанным кислородом δ ($1/4 < \Theta < 3/4$ для Ln – Nd и $0 < \Theta < 1/2$ для Ln – Sm, Gd). Значения $\alpha_{V,\delta}$ фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Sm, Gd) составили 0.024–0.026 ($0 < \Theta < 1/2$) (табл. 2), что ниже по величине, но согласуется по порядку с величинами объемных КХР оксидов $\text{LaBaFeMO}_{5+\delta}$: $\alpha_{V,\delta} = 0.057$ ($1/2 < \Theta < 1$) для М – Co [15] и $\alpha_{V,\delta} = 0.044$ ($0 < \Theta < 1/4$) для М – Cu [20].

На ИК-спектрах поглощения отоженных на воздухе ($p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4$ Па) оксидов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (рис. 1б, линии 1–3) наблюдаются две выраженные полосы поглощения с экстремумами при 368–382 (ν_1) и 584–596 (ν_2) см^{–1}, отвечающие деформационным (ν_1) и валентным колебаниям (ν_2) связей М–О–М (М – Fe, Co) в их структуре [12, 15, 20]. Отсутствие дополнительных полос поглощения указывает на изотропность связей М–О–М (М – Fe, Co) в структуре фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$. Уменьшение ν_2 в ряду Ln: Nd → Sm → Gd свидетельствует о том, что уменьшение ионного радиуса РЗЭ приводит к ослаблению взаимодействий 3d-металл–кислород в слоистых феррокобальтитах РЗЭ-бария.

Как видно (рис. 1б), уменьшение содержания кислорода в образцах приводит к смещению полос ν_1 и ν_2 в сторону меньших частот. Кроме этого, на ИК-спектрах поглощения отоженных в среде N_2 ($p(\text{O}_2) = 10^2$ Па) феррокобальтитов (рис. 1б, спектры 4–6) появляется дополнительная полоса поглощения с экстремумом при 656–661 см^{–1} (ν_3). Согласно [12, 15, 20, 21], полоса ν_3 отвечает валентным колебаниям апикального кислорода М–О–М (М – Fe, Co) связей (\parallel оси c), тогда как полосы ν_1 и ν_2 соответствуют деформационным и валентным колебаниям связей 3d-металл–кислород в плоскостях $[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$ (\perp оси c) структуры фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$.

Таким образом, увеличение концентрации кислородных вакансий в LnO_δ -слоях феррокобальтитов приводит к выраженной анизотропии металл-кислородных связей в их структуре. Уменьшение радиуса РЗЭ практически не сказывается на величине энергии связей 3d-металл–апикальный кислород, но приводит к ослаблению взаимодействий металл–кислород в слоях

$[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$ структуры фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (смещение полосы ν_2 в сторону меньших частот) (рис. 1б).

Из результатов ИК-спектроскопии следует, что степень анизотропии кристаллической структуры феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ увеличивается в ряду $\text{Nd} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{Sm}$ (величина $\Delta\nu = \nu_3 - \nu_2$ составляет 77, 97 и 113 см^{-1} для Ln – Nd, Gd, Sm соответственно), что хорошо согласуется с данными РФА (уменьшение осевого отношения c/a фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ при уменьшении радиуса РЗЭ (табл. 1)).

Согласно данным термического анализа, выделение слабосвязанного кислорода из порошков феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ на воздухе ($p(\text{O}_2) = 2.1 \times 10^4$ Па) начинается вблизи 673 К (рис. 2, кривая 2), что характерно для слоистых перовскитных оксидов [12, 15, 17]. При этом величина индекса кислородной нестехиометрии δ фазы $\text{NdBaFeCoO}_{5+\delta}$, рассчитанная на основании результатов иодо- и термогравиметрии, при 1023 К составила 0.46.

На зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$ образцов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ наблюдалась аномалия в области 518–653 К (рис. 2, кривая 1), сопровождающаяся возрастанием КЛТР в 1.4–1.6 раза (табл. 2). Учитывая результаты термического анализа, а также данные [12, 15, 17, 22], отмеченное возрастание КЛТР феррокобальтитов можно связать с увеличением концентрации кислородных вакансий в LnO_δ -слоях кристаллической решетки этих фаз. Другими словами, при повышенных температурах расширение образцов, помимо термической (рост ангармонизма колебаний), имеет и химическую природу (увеличение концентрации кислородных вакансий).

Как видно из рис. 3, оксиды $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых уменьшается, а термо-ЭДС возрастает при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. При повышении температуры (для Ln – Nd вблизи 670 К) характер электропроводности образцов изменяется с полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) (рис. 3а), а термо-ЭДС начинает резко увеличиваться (рис. 3б), что обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода. На зависимостях $S = f(T)$ образцов $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ и $\text{GdBaFeCoO}_{5+\delta}$ наблюдается максимум вблизи 420 и 320 К соответственно (рис. 3б). Увеличение S фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Sm, Gd) в области температур 300–420 (320) К обусловлено, очевидно, изменением спинового состояния входящих в их состав ионов кобальта аналогично спиновым переходам кобальта в перовскитных кобальтатах LnCoO_3 и $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [4, 7–9].

Перенос заряда во многих слоистых оксидах при повышенных температурах носит полярон-

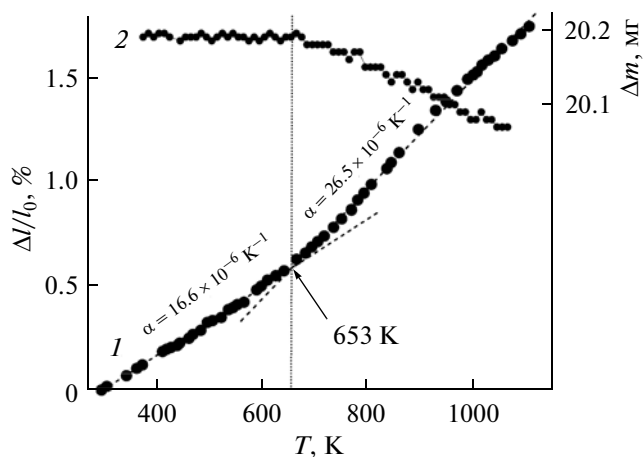


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения (1) и потери массы (2) оксида $\text{NdBaFeCoO}_{5+\delta}$.

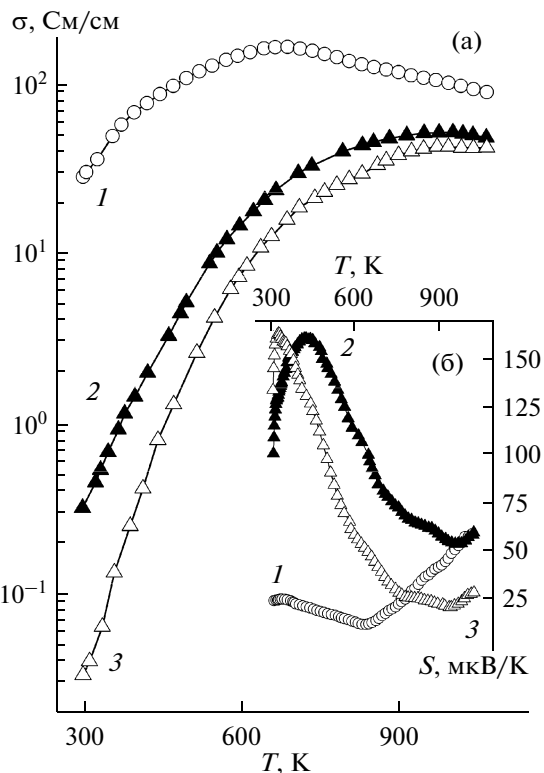


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Nd (1), Sm (2), Gd (3)).

ный характер. При этом зависимости $\sigma = f(T)$ и $S = f(T)$ описываются соотношениями

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1} \exp(-E_a/kT)$$

и

$$S = k/e(E_s/kT + B),$$

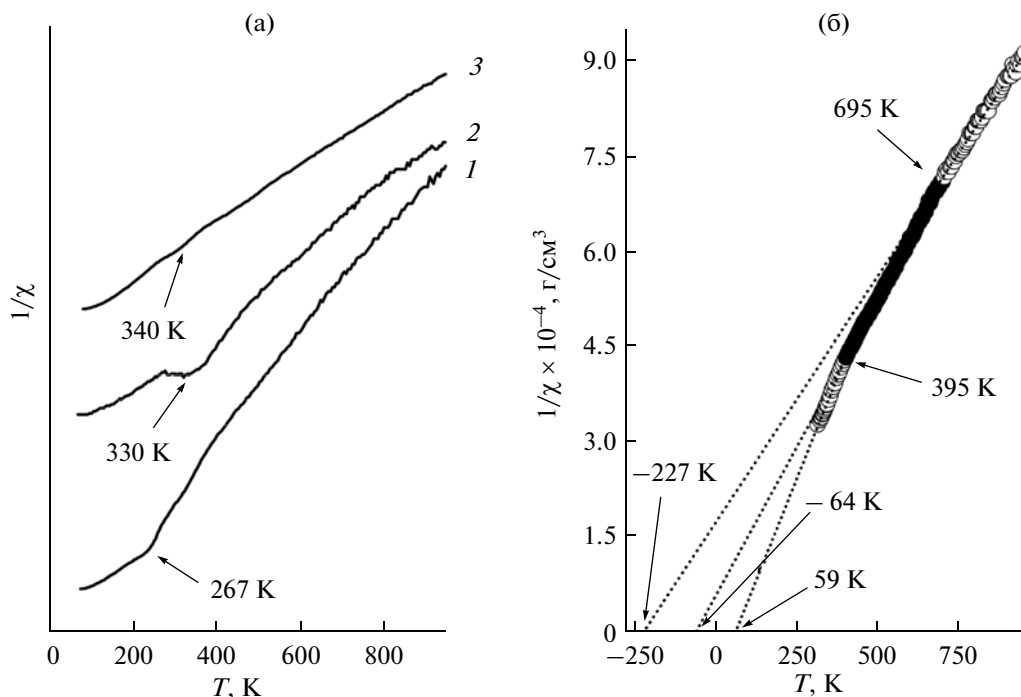


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Nd (1), Sm (2), Gd (3)) (a) и $\text{NdBaFeCoO}_{5+\delta}$ в области выполнения закона Кюри–Вейсса (б).

где $E_a = E_S + E_m$ и E_S – соответственно энергии активации электропроводности и термо-ЭДС; величины E_S и E_m отвечают энергии возбуждения и переноса носителя заряда – полярона [23].

Параметры E_a , E_S и E_m фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$, определенные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, $S = f(1/T)$ ($T < 670$ K, $\delta \approx \text{const}$), приведены в табл. 2. Как видно, значения параметров электропереноса в $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ возрастают в ряду $\text{Nd} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd}$, что обусловлено уменьшением ионного радиуса РЗЭ, а также снижением содержания в образцах слабосвязанного кислорода (δ).

На зависимостях $1/\chi = f(T)$ для фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ наблюдается аномалия в виде излома (для Ln – Sm – минимума) при температурах 267, 330 и 340 K для Ln – Nd, Sm и Gd соответственно (рис. 4а). Учитывая результаты работ [1, 2, 11, 15], можно полагать, что эта аномалия обусловлена упорядочением магнитных моментов ионов 3d-металлов (железа и кобальта) в $[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$ -слоях структуры феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (\perp оси c).

В парамагнитной области ($T > T_N$) для соединений $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ выполняется закон Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$, где C – константа Кюри, а Θ – парамагнитная точка Кюри (эффективная температура). Для Ln – Gd зависимость $1/\chi = f(T)$ при $T > T_N$ линейна, а на зависимостях $1/\chi = f(T)$ для Ln – Nd и Sm наблюдается несколько линей-

ных участков, наклон которых к оси температур уменьшается с ростом температуры (рис. 4б).

Значения констант Кюри, парамагнитных точек Кюри, а также эффективных парамагнитных моментов ($p_{\text{эф}}^{\text{эксп}}$), приходящихся на формульную единицу фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$, рассчитанных из констант Кюри по формуле

$$p_{\text{эф}}^{\text{эксп}} = \sqrt{\frac{3Ck_B}{N_A\mu_B^2}},$$

где k_B – константа Больцмана, N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, представлены в табл. 3.

Там же приведены теоретические значения $p_{\text{эф}}^{\text{теор}}$, найденные из выражения

$$p_{\text{эф}}^{\text{теор}} = \sqrt{\sum_i \mu_i^2},$$

где μ_i – магнитный момент катиона i -й магнитной подсистемы, $\mu_i = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, n – среднее число неспаренных электронов у магнитного катиона ($n = 7$ для Gd^{3+} , 5 для Sm^{3+} , $\text{Fe}_{\text{HS}}^{3+}$ и $\text{Co}_{\text{HS}}^{4+}$, 4 для $\text{Co}_{\text{HS}}^{3+}$ и 3 для Nd^{3+} и $\text{Co}_{\text{HS}}^{2+}$).

Как видно, для всех исследованных феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ эффективная темпера-

² Согласно данным иодометрии, кобальт в $\text{NdBaFeCoO}_{5.65}$ находится в виде Co^{3+} и Co^{4+} , а в $\text{LnBaFeCoO}_{5.37}$ (Ln – Sm, Gd) – в виде Co^{2+} и Co^{3+} (железо в $\text{LnBaCuCoO}_{5.62}$ – в виде Fe^{3+}).

Таблица 3. Значения констант в уравнении Кюри–Вейсса (C , Θ), а также величин эффективного парамагнитного момента ($p_{\text{эф}}^{\text{эксп}}$, $p_{\text{эф}}^{\text{теор}}$), приходящегося на формульную единицу фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$

T , К	C , см ³ К/моль	Θ , К	$p_{\text{эф}}^{\text{эксп}}$, μ_B
NdBaFeCoO_{5+δ} ($p_{\text{эф}}^{\text{теор}} = 8.78 \mu_B$)			
315–395	3.795	59	5.51
395–695	5.190	–64	6.44
695–950	6.268	–227	7.08
SmBaFeCoO_{5+δ} ($p_{\text{эф}}^{\text{теор}} = 9.39 \mu_B$)			
365–490	4.939	–361	6.28
490–800	7.227	–665	7.60
800–950	11.03	–1437	9.39
GdBaFeCoO_{5+δ} ($p_{\text{эф}}^{\text{теор}} = 10.77 \mu_B$)			
400–950	10.49	–63	9.16

тура была отрицательной (за исключением $\Theta > 0$ К для Ln – Nd в области температур 315–395 К (рис. 4б, табл. 3)), что указывает на отрицательный знак обменного взаимодействия магнитных ионов в их структуре, т.е. на антиферромагнитный характер упорядочения магнитных моментов катионов 3d-металлов и РЗЭ в слоистых перовскитах $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$.

Тот факт, что $p_{\text{эф}}^{\text{эксп}} < p_{\text{эф}}^{\text{теор}}$ (табл. 3), может быть обусловлен высокой степенью ковалентности связей 3d-металл–кислород в структуре фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$, а также тем, что часть катионов кобальта в их структуре находится не в HS -, а в IS -или даже LS -состоянии. Последнее предположение подтверждается тем, что по мере повышения температуры значения $p_{\text{эф}}^{\text{эксп}}$ и $p_{\text{эф}}^{\text{теор}}$ фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ сближаются (а для $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ в области температур 800–950 К $p_{\text{эф}}^{\text{эксп}} = p_{\text{эф}}^{\text{теор}}$ (табл. 3)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы феррокобальтиты $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Nd, Sm, Gd), определены параметры их кристаллической структуры. На воздухе изучены их термическая стабильность, тепловое расширение, электротранспортные свойства и магнитная восприимчивость.

Соединения $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ имеют тетрагонально искаженную структуру перовскита, размеры элементарной ячейки которой возрастают при увеличении ионного радиуса РЗЭ и уменьшении содержания в образцах лабильного кислорода (δ), при этом уменьшение δ приводит к расширению ячейки фаз $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ в направлении

слоев $[\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_2]$ и сжатию в направлении, перпендикулярном этим слоям.

Оксиды $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Nd, Sm, Gd) являются полупроводниками p -типа, электропроводность и термо-ЭДС которых возрастают при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. Определены параметры электропереноса в этих фазах, выделены термический и химический вклады в их расширение при повышенных температурах. Результаты измерений магнитной восприимчивости указывают на антиферромагнитное упорядочение железа и кобальта в $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ при температурах 267, 330 и 340 К соответственно для Ln – Nd, Sm и Gd.

Авторы выражают благодарность В.М. Кононовичу за запись дифрактограмм, Т.И. Баранниковой за запись ИК-спектров поглощения и С.С. Дорофейчику за измерение магнитной восприимчивости образцов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frontera C., Garcia–Muñoz J.L., Llobet A. et al. Spin State Transition: the Origin of Structural, Magnetic and Metal–Insulator Transitions in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta \approx 0.5$) // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 751–753.
2. Roy S., Dubenko I.S., Khan M. et al. Magnetic Properties of Perovskite-Derived Air-Synthesized $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R = La–Ho) Compounds // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419 (8).
3. Klyndyuk A. Layered Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties and Possible Applications // Advances in Chemistry Research. V. 5 / Ed. Taylor J.C. N.Y.: Nova Science Publishers, 2010. P. 59–105.
4. 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 = Gd, Nd) // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 121101 (4).
5. Chang A., Skinner S.J., Kilner J.A. Electrical Properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ for ITSOFC Applications // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2009–2011.
6. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites // Prog. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 481–490.
7. 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.
8. Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J. et al. Structural Characterization of $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ Phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1149–1156.
9. Itoh M., Hashimoto J., Yamaguchi S., Tokura Y. Spin State and Metal–Insulator Transition in LaCoO_3 and RCoO_3 (R = Nd, Sm and Eu) // Physica B. 2000. V. 281&282. P. 510–511.
10. 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.

11. *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 = Lu, Yb, Y, Eu, Sm, Nd, and Pr // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 166. P. 118–127.
12. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) // *Неорг. материалы.* 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622.
13. *Zhou Q., He T., He Q., Ji Y.* Electrochemical Performances of LaBaCuFeO_{5+x} and LaBaCuCoO_{5+x} as Potential Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochem. Commun.* 2009. V. 11. P. 80–83.
14. *Zhu Z., Tao Z., Bi L., Liu W.* Investigation of $\text{SmBaCuCoO}_{5+\delta}$ Double-Perovskite as Cathode for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells // *Mater. Res. Bull.* 2010. V. 45. P. 1771–1774.
15. *Клындюк А.И.* Новые перовскитные оксиды $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$ (M = Fe, Cu): синтез, структура и свойства // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 2. С. 256–260.
16. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Структура и электрофизические свойства феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Y) // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 4. С. 625–629.
17. *Чижова Е. А., Клындюк А.И.* Влияние катионного состава феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ на его свойства // *Весті НАНБ. Сер. хім. наук.* 2007. № 4. С. 11–15.
18. *Tripathi A.K., Lal H.B.* Electrical Transport in Rare-Earth Orthochromites // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. № 2. P. 233–242.
19. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Revised Values of Effective Ionic Radii // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. Pt. 5. P. 946–960.
20. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Свойства перовскито-подобных фаз $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr) // *Физ. и хим. стекла.* 2008. Т. 34. Вып. 3. С. 410–416.
21. *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.
22. *Клындюк А.И.* Термическое и химическое расширение феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd) и твердого раствора $\text{LaBa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 9. С. 1436–1443.
23. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.