

ВАРЬИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ФЕРРОКУПРАТОВ ПУТЕМ ИХ САМОЛЕГИРОВАНИЯ

Чижова Е.А., Клындюк А.И., Красуцкая Н.С.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
kato @rambler.ru

Слоистые перовскитоподобные феррокупраты типа $YBaCuFeO_{5+\delta}$ могут быть использованы в качестве катализаторов или химических сенсоров газов, при этом наилучшими каталитическими и сенсорными характеристиками обладают легированные фазы, такие, как $YBa(Cu,Co)FeO_{5+\delta}$ или $YBaCu(Fe,Ni)O_{5+\delta}$. В последнее время для улучшения электро- и магнитотранспортных свойств перовскитных манганитов и кобальтитов редкоземельных элементов используют метод самолегирования (направленного создания в них катионной нестехиометрии), основанный на способности перовскитов (ABO_3) сохранять кристаллическую структуру при образовании до 5–10 % катионных вакансий в А- или В-подрешетках.

В данной работе исследовано влияние катионной нестехиометрии слоистого феррокупрата иттрия-бария на его кристаллическую структуру и свойства. Синтез $Y_{1-x}Ba_{1+y}Cu_{1+z}Fe_{1+w}O_{5+\delta}$ ($x, y \leq 0.05$; $z, w \leq 0.10$) проводили керамическим методом из оксидов иттрия, меди (II) и железа (III) и карбоната бария на воздухе при $T = 1173$ – 1273 К. Полученные образцы охарактеризовывали при помощи рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии поглощения, дилатометрии и четырехконтактного метода измерения электропроводности.

Все полученные образцы были, согласно результатам РФА, однофазными, а параметры их кристаллической структуры при отклонении содержания иттрия и бария от стехиометрического в пределах 5 мол. %, а меди и железа – в пределах 10 мол. % слабо изменялись и составляли $a = 0.387$ – 0.388 нм, $c = 0.766$ – 0.767 нм. Варьирование содержания меди и железа в $YBaCuFeO_{5+\delta}$ практически не сказывается на величине коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) исследованных в данной работе феррокупратов иттрия-бария. Так, КЛТР фазы $YBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$ в интервале температур 300–1000 К составил $(14.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что, в пределах погрешности, совпадает со значением КЛТР базовой фазы $YBaCuFeO_{5+\delta}$: $(14.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Электропроводность (σ) полученных феррокупратов во всем исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер. При этом как увеличение, так и уменьшение (по сравнению со стехиометрическим) содержания одного из катионов в феррокупрате иттрия-бария ($A : B \neq 1$) приводило к уменьшению величины σ образцов (за исключением $YBa_{1.05}CuFeO_{5+\delta}$, σ которого оказалась выше, чем для базовой фазы $YBaCuFeO_{5+\delta}$: $\sigma_{300} = 17$ и $4.4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно).

В случае взаимозамещения катионов ($A : B = 1$) проводимость образцов уменьшается при увеличении содержания в них иттрия и железа и увеличивается при увеличении содержания в них бария и меди (для $Y_{1.05}Ba_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$, $Y_{0.95}Ba_{1.05}CuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{1.05}Fe_{0.95}O_{5+\delta}$ и $YBaCu_{0.95}Fe_{1.05}O_{5+\delta}$ $\sigma_{300} = 0.037, 3.4, 20.3$ и $0.000035 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно). Величина энергии активации электропроводности (E_d) изменялась антибатно величине σ образцов: увеличивалась при уменьшении σ , и наоборот. Так, например, в интервале температур 400–1000 К величина E_d образцов $YBaCuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{1.05}Fe_{0.95}O_{5+\delta}$ и $YBaCu_{0.95}Fe_{1.05}O_{5+\delta}$ составила соответственно 0.24, 0.16 и 0.64 эВ.

Таким образом, как образование вакансий в А- (до 5 мол. %) и В-подрешетках (до 10 мол. %) перовскитной структуры феррокупрата иттрия-бария, так и изменение средней степени окисления А- и В-катионов в пределах 1 % (2.500 ± 0.025) практически не сказывается как на размере кристаллической ячейки слоистого феррокупрата иттрия-бария, так и на величине его КЛТР. Электропроводность же керамических

образцов $Y_{1\pm x}Ba_{1\pm y}Cu_{1\pm z}Fe_{1\pm w}O_{5\pm\delta}$ (за исключением $YBa_{1,05}CuFeO_{5\pm\delta}$) закономерно уменьшается при образовании катионных вакансий в структуре базового феррокупрата и при увеличении средней степени окисления входящих в его структуру катионов.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными, полученными нами ранее при изучении влияния гетеровалентного замещения на кристаллическую структуру и физико-химические свойства производных фазы $YBaCuFeO_{5\pm\delta}$, а также позволяют целенаправленно регулировать электротранспортные и термомеханические свойства керамики на основе этой фазы без введения в нее дополнительных компонентов, т.е. путем самолегирования (направленного создания в ней катионной нестехиометрии).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X03-049, X06M-002)

VARIATION OF THE PROPERTIES OF LAIERED FERROCUPRATES BY MEANS OF THEIR SELF-DOPING

Chizhova Ye. A., Klyndziuk A.I., Krasutskaya N.S.

Belarus State Technological University, Minsk, Belarus, [kato @rambler.ru](mailto:kato@rambler.ru)

It was found that $Y_{1\pm x}Ba_{1\pm y}Cu_{1\pm z}Fe_{1\pm w}O_{5\pm\delta}$ ferrocuprates lattice constants did not change practically at $0.0 \leq x, y \leq 0.05, 0.0 \leq z, w \leq 0.10$ and were equal about $a = 0.387\text{--}0.388$ nm, $c = 0.766\text{--}0.767$ nm.

Electrical conductivity values of above ferrocuprates had decreased both at formation of cationic vacancies in A- and B-sublattices of their crystal structure (excluding $YBa_{1,05}CuFeO_{5\pm\delta}$ compound) and at increasing of average oxidation degree of cations occupied these sublattices. So, electrical conductivity values of the $YBa_{1,05}CuFeO_{5\pm\delta}$, $YBaCuFeO_{5\pm\delta}$, $Y_{1,05}Ba_{0,95}CuFeO_{5\pm\delta}$, $Y_{0,95}Ba_{1,05}CuFeO_{5\pm\delta}$, $YBaCu_{1,05}Fe_{0,95}O_{5\pm\delta}$ and $YBaCu_{0,95}Fe_{1,05}O_{5\pm\delta}$ at $T = 300$ K were 17, 4.4, 0.037, 3.4, 20.3, and 0.000035 Scm^{-1} respectively). The electrical conductivity activation energy values for the $YBaCuFeO_{5\pm\delta}$, $YBaCu_{1,05}Fe_{0,95}O_{5\pm\delta}$, and $YBaCu_{0,95}Fe_{1,05}O_{5\pm\delta}$ within 400-1000 K were about 0.24, 0.16, and 0.64 eV respectively.

The obtained results give us the possibility to tune the electrotransport properties of the $YBaCuFeO_{5\pm\delta}$ -based ceramic by means of its self-doping.

СПИНОВЫЕ СТЕКЛА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА РАЗРЕЗЕ $Cu_2GeS_3 - Cr_2S_3$

Шабуняна Г.Г., Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Аршакуни А.А., Новоторцев В.М.

Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, aminov@igic.ras.ru

В работе приводятся результаты, полученные при изучении магнитных свойств полупроводниковой системы $(1-x)Cu_2GeS_3 - xCr_2S_3$, где крайние составы представлены сульфидом хрома Cr_2S_3 и халькопиритом Cu_2GeS_3 . Первое соединение – антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 117$ К, а второе – полупроводник с дырочным типом проводимости.

Изучение взаимодействия Cu_2GeS_3 с Cr_2S_3 методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов показало, что при этом образуется фаза переменного состава γ ($Cu_2GeCr_6S_{12}$), которая кристаллизуется в кубической сингонии. Границы ее области гомогенности, уточненные по излому на зависимости параметра элементарной ячейки от состава, лежат в интервале 69-76 мол.% Cr_2S_3 . Параметр решетки соединения увеличивался от 9,867 Е (69 мол.% Cr_2S_3) до 9,914 Е (76 мол.%