

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФЕРРОКУПРАТОВ R3Э И БАРИЯ

А.И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет  
220050, Минск, ул. Свердлова, 13А

Структура и свойства многих нестехиометричных по кислороду оксидов зависят как от содержания в них кислорода, так и от степени упорядочения кислородных вакансий в их структуре [1]. Перовскитоподобные феррокупраты R3Э и бария типа 0112 относятся к слоистым оксидам и обладают сенсорными [2] и каталитическими [3] свойствами, в связи с чем изучение влияния кислородной нестехиометрии на их структуру и свойства представляет интерес как для разработки новых функциональных материалов с особыми свойствами, так и для лучшего понимания соотношения “состав – структура – свойство” для слоистых оксидов.

Образцы  $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $R = \text{La, Pr}$ ;  $0.00 \leq \delta \leq 0.48$ ) синтезировали керамическим методом из оксидов и карбонатов квалификации не ниже “ч” [4]. Для достижения необходимого уровня кислородной нестехиометрии образцы дополнительно отжигали при различных температурах в кислороде ( $p(\text{O}_2)=10^5 \text{ Pa}$ ) или азоте ( $p(\text{O}_2)=10^2 \text{ Pa}$ ) [5]. Параметры кристаллической структуры образцов определяли при помощи РФА (Bruker D8 XRD,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Nexus ThermoNicolet). Содержание кислорода в образцах контролировали при помощи иодометрии. Термическое расширение, электропроводность и термо-ЭДС спеченных образцов исследовали по методикам, описанным в [4, 6], на воздухе в интервале температур 300–500 К (согласно результатам [5]), в этом интервале температур обмен кислородом между образцами и газовой фазой практически отсутствует).

Согласно результатам РФА, образцы  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  имели кубическую (пр. гр. симм.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = a_p = 0.3924\text{--}0.3940 \text{ nm}$ ,  $V = a^3 = (60.43\text{--}61.17) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ ), а  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  – тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ,  $a = a_p = 0.3922\text{--}0.3925 \text{ nm}$ ,  $c = 2 \cdot a_p = 0.7753\text{--}0.7760 \text{ nm}$ ,  $V = a^2 \cdot c = (119.2\text{--}119.5) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ ). Рассчитанные нами параметры кристаллической структуры фаз  $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [4, 7, 8]. Как видно из рис. 1а, параметр  $a$  фазы  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  резко

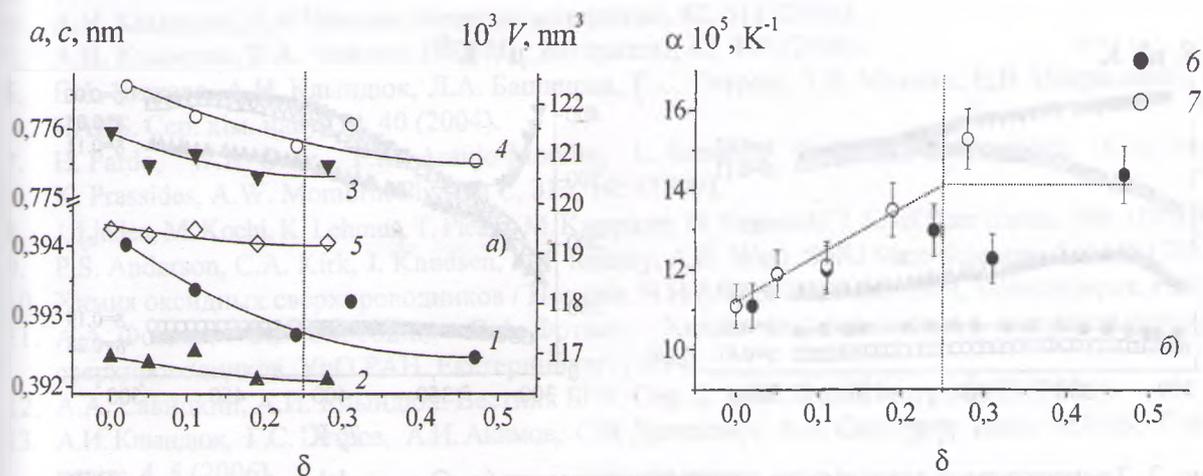


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров ( $a$  (1, 2),  $c$  (3)) и объема ( $V$  (4, 5)) (а) элементарной ячейки и коэффициента линейного термического расширения ( $\alpha$  (6, 7)) (б) слоистых перовскитоподобных феррокупратов  $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $R = \text{La}$  (1, 4, 6);  $\text{Pr}$  (2, 3, 5, 7))

уменьшается с ростом  $\delta$  при малых значениях  $\delta$  ( $\delta < 0.25$ ) и практически не зависит от  $\delta$  при  $0.25 < \delta < 0.50$  (исключая anomalно высокое значение  $a$  для образца  $\text{LaBaCuFeO}_{5.5}$ , обусловленное наибольшей степенью разупорядочения его кислородной подрешетки). В случае  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  увеличение содержания кислорода слабо сказывается на величине элементарной ячейки образцов, что согласуется с данными, полученными другими авторами для  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  [8] и  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [9]. Величина коэффициента линейного термического расширения (КЛТР,  $\alpha$ ) образцов  $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}$ ), рассчитанного из зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$ , монотонно и практически линейно увеличивалась при возрастании  $\delta$  в области  $0.00 \leq \delta < 0.25$ , в дальнейшем выходя на насыщение ( $\alpha \approx 14 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) (рис. 2б).

Сопоставление результатов РФА и дилатометрии позволяет сделать заключение о том, что структурные характеристики слоистых феррокупратов сильно зависят от величины их кислородной нестехиометрии при  $\delta < 0.25$  (когда плоскость  $-\text{La}(\text{Pr})\text{O}_\delta-$  заполнена ионами кислорода менее, чем на  $1/4$ ) и слабо изменяются при больших  $\delta$  ( $0.25 < \delta < 0.50$ , степень заполнения плоскости  $-\text{La}(\text{Pr})\text{O}_\delta-$  кислородом  $\Theta$  изменяется в пределах  $1/4 \leq \Theta \leq 1/2$ ). Следует отметить, что аномальный ход концентрационных зависимостей свойств кислороддефицитных оксидов в области  $\Theta \approx 1/4$  многократно наблюдался ранее, в частности, на зависимостях температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = f(\delta)$  ВТСП типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (в области  $\delta \approx 0.5$ , что соответствует  $\Theta \approx 1/4$ ) [1, 10, 11], а также нами на зависимостях энергии активации электропроводности купратов типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в нормальном состоянии [12, 13].

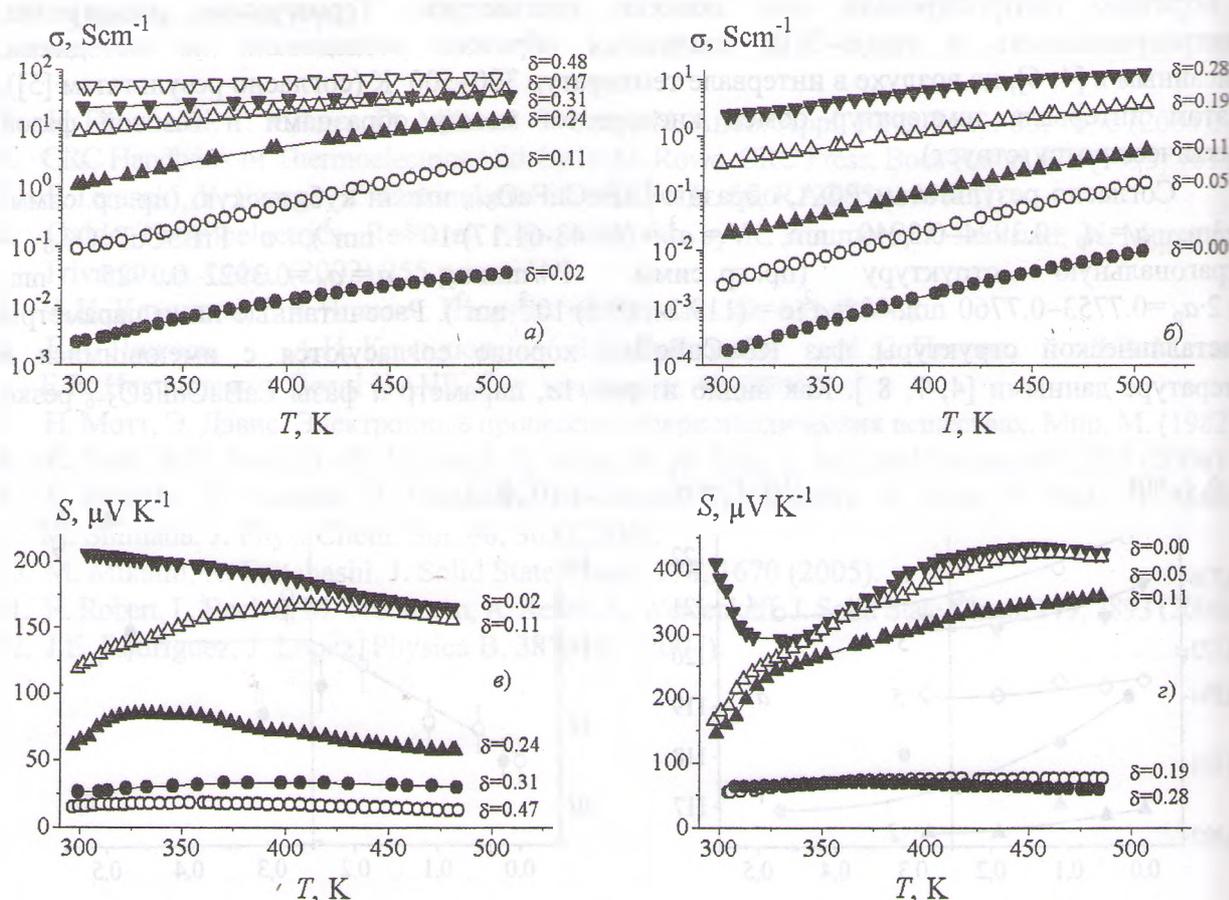


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а, б) и коэффициента термо-ЭДС (в, г) керамических образцов слоистых феррокупратов  $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $R = \text{La}$  (а, в);  $\text{Pr}$  (б, г)) с различным содержанием слабосвязанного кислорода ( $\delta$ )

Как видно из рис. 2, все исследованные образцы феррокупратов  $\text{R}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ ) были полупроводниками  $p$ -типа, величина проводимости ( $\sigma$ ) которых монотонно уменьшалась, а коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) – увеличивалась при уменьшении содержания в образцах слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ). Проводимость фаз  $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$  была значительно меньше, а коэффициент термо-ЭДС – больше, чем фаз  $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$  (при равных  $\delta$ ), из чего можно заключить, что электротранспортные свойства слоистых феррокупратов в значительной степени зависят от природы входящего в их состав РЗЭ.

Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к каковым относятся слоистые феррокупраты [6], температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС описываются соотношениями

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{k \cdot T}\right), S = \pm \frac{k}{e} \cdot \left(-\frac{E}{k \cdot T} + B\right),$$

где  $E_{\sigma} = (E + W)$  и  $E$  – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно [14]. Величина  $E$  здесь характеризует энергию возбуждения носителя заряда (полярона), а параметр  $W$  – энергию его переноса (при безактивационном переносе заряда поляронами большого радиуса  $W \approx 0$ ; при  $W > 0$  перенос заряда термически активирован и осуществляется поляронами малого радиуса по прыжковому механизму).

Рассчитанные из зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  для фаз  $\text{R}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ ) значения  $E_{\sigma}$  и  $E$  изменялись в пределах 0.06–0.30 eV и 0.01–0.08 eV соответственно и монотонно возрастали с уменьшением содержания в образцах слабосвязанного кислорода, при этом величины  $E_{\sigma}$  всех оксидов в координатах  $E_{\sigma} = f(\delta)$  хорошо укладывались на одну линию. Из этого следует, что параметры переноса заряда ( $E$  и  $W$ ) в проводящих слоях  $-(\text{Cu}, \text{Fe})\text{O}_2$ - феррокупратов возрастают при уменьшении параметра  $\delta$ , а их величина определяется, главным образом, содержанием слабосвязанного кислорода в  $-\text{La}(\text{Pr})\text{O}_{\delta}$ - слоях.

Работа выполнена в рамках ГКПНИ “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 33) и при поддержке БРФФИ (грант X03M-049).

### Список литературы

1. Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, В.А. Евдокимов. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Наука. М. (1990).
2. A. Klyndziuk, G. Petrov, S. Kurhan, Ye. Chizhova, A. Chabatar, L. Kunitski, L. Bashkirov. Chem. Sens., **20B**, 854 (2004).
3. T. Rentschler. Thermochem. Acta, **284**, 367 (1996).
4. А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. Неорганические материалы, **42**, 611 (2006).
5. А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. Неорганические материалы, **42**, 485 (2006).
6. Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Л.В. Махнач, Е.В. Некрашевич. Весті НАНБ. Сер. хім. навук, **4**, 40 (2004).
7. H. Pardo, W.A. Ortiz, F.M. Araujo-Moreira, L. Suescun, B. Toby, E. Quagliata, C.A. Negreira, K. Prassides, A.W. Momburu. Physica C, **313**, 105 (1999).
8. J. Linden, M. Kochi, K. Lehmus, T. Pietari, M. Karppinen, H. Yamauchi. J. Solid State Chem., **166**, 118 (2002).
9. P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West. Solid State Sciences, **7**, 1149 (2005).
10. Химия оксидных сверхпроводников / Под ред. Ч.Н.Р. Рао. ИНХ СО РАН, Новосибирск, (1993).
11. А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, В.А. Фотиев. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. УрО РАН. Екатеринбург. (1994).
12. А.А. Савицкий, А.И. Клындюк. Вестник БГУ. Сер. 2: хім., биол., геогр., **2**, 20 (2006).
13. А.И. Клындюк, Г.С. Петров, А.И. Акимов, С.В. Далидович, А.А. Савицкий. Весті НАНБ. Сер. хім. навук, **4**, 5 (2006).
14. Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982).