

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРАТА ЛАНТАНА–БАРИЯ

Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, В.М. Кононович
Белорусский государственный технологический университет
220050, Минск, ул. Свердлова, 13А

Слоистые феррокупраты РЗЭ и бария представляют интерес в качестве материалов для химических катализаторов [1] или полупроводниковых сенсоров газов [2], при этом улучшения функциональных характеристик этих фаз можно добиться путем частичного гетеровалентного замещения катионов, входящих в их состав [1,3].

Одним из методов регулирования свойств функциональных материалов на основе перовскитов является их самолегирование – направленное создание в них катионной нестехиометрии [4]. Метод основан на способности перовскитов (ABO_3) сохранять свою кристаллическую структуру при образовании до 5–10% вакансий в их А- или В-подрешетках [5]. В случае феррокупратов $(R,Ba)(Cu,Fe)O_{5+\delta} \equiv (A'A'')(B'B'')O_{5+\delta}$ самолегирование может быть достигнуто также за счет взаимозамещения А- ($R^{3+} \leftrightarrow Ba^{2+}$) и В-катионов ($Cu^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$) их кристаллической структуры. Преимуществом метода является то, что изменение свойств материалов производится без увеличения числа компонентов, входящих в их состав, т. е., без химического усложнения системы.

В работе изучено влияние катионной нестехиометрии на параметры кристаллической структуры, термическое расширение, электропроводность и термо-ЭДС производных слоистого феррокупрата лантана–бария $LaBaCuFeO_{5+\delta}$. Образцы получали керамическим методом из $BaCO_3$ и оксидов остальных металлов квалификации не ниже "ч" [6]. Параметры кристаллической структуры образцов определяли при помощи РФА (Bruker D8 XRD, $CuK\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Nexus ThermoNicolet). Содержание кислорода в образцах контролировали при помощи иодометрии. Термическое расширение, электропроводность и термо-ЭДС спеченных образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным ранее [6, 7]. Найденные экспериментально значения электропроводности керамики пересчитывали на нулевую пористость по методике [8].

Содержание кислорода в образцах, согласно иодометрии, было примерно одинаковым, из

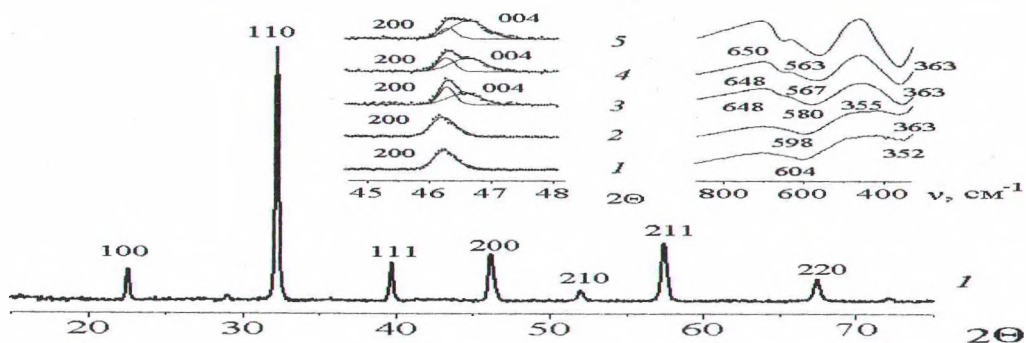


Рис. 1. Дифрактограммы ($CuK\alpha$ -излучение) и ИК-спектры поглощения порошков $LaBaCuFeO_{5.47}$ (1), $La_{0.95}BaCuFeO_{5.43}$ (2), $LaBa_{0.95}CuFeO_{5.45}$ (3), $LaBaCu_{0.95}FeO_{5.44}$ (4), $LaBaCuFe_{0.95}O_{5.42}$ (5)

чего следует, что образование катионных вакансий и взаимозамещение А- и В-катионов в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ компенсируется изменением средней степени окисления меди и железа (от +2.97 для $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$ до +2.90÷3.02 для остальных образцов). Структура $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5.43}$, как и $\text{LaBaCuFeO}_{5.47}$, была кубической, тогда как образование катионных вакансий в $[\text{Ba}(\text{Cu,Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -блоках фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводило к тетрагональному искажению ее кубической структуры (рис. 1). Возрастание средней степени окисления В-катионов вызывало сжатие элементарной ячейки образцов в направлении, перпендикулярном $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2$ -слоям.

Размер элементарной ячейки феррокупрата лантана-бария практически не изменялся при частичном замещении лантана барием ($\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$) и уменьшался при частичном замещении бария лантаном ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$), что согласуется с размерами катионов, расположенных в А-подрешетке $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R_{\text{La}^{3+}} = 0.132$ нм, $R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.160$ нм для к. ч. = 12 [9]). Частичное взаимозамещение В-катионов в структуре феррокупрата лантана-бария приводило в обоих случаях ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) к сжатию элементарной ячейки образцов.

На зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$ для всех исследованных образцов обнаружена аномалия в виде излома при $T^* = 630\text{--}725$ К (табл.), обусловленная перестройкой их кислородной подрешетки, сопровождающейся выделением кислорода [6]. Величина T^* для А-замещенных и В-дефицитных феррокупратов (630–685 К) близка к таковой для базовой фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (650 К), а для А-дефицитных и В-замещенных – смещена в сторону более высоких температур (665–725 К). Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) феррокупратов при $T > T^*$ выше, чем при $T < T^*$, поскольку при $T > T^*$ в КЛТР дополнительный вклад вносит образование кислородных вакансий в структуре $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$. Величины α феррокупратов лантана-бария с дефицитом катионов были меньше, чем для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (табл.), что более выражено при $T < T^*$, и хорошо согласуется с результатами работы [10], в которой показано, что КЛТР перовскитных феррокобальтитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (структурно родственных слоистым феррокупратам) уменьшается при образовании катионных вакансий в их структуре.

Как видно из рис. 2, все изученные фазы, как и исходный $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, являются полупроводниками p -типа [6,11], характер проводимости (σ) которых изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинает резко возрастать вблизи 750 К, что обусловлено началом термической диссоциации этих фаз [6]. Электропроводность образцов $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{1.10}\text{CuFeO}_{5+\delta}$, $\text{La}_{1.10}\text{Ba}_{0.90}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ была близка к таковой для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, особенно при высоких температурах, тогда как величины σ остальных феррокупратов во всем изученном интервале температур были значительно ниже (рис. 2а,в). Из полученных результатов следует, что наибольшее влияние на проводимость слоистых феррокупратов оказывает образование катионных дефектов в их проводящих $[\text{Ba}(\text{Cu,Fe})_2\text{O}_5]_{\infty}$ -блоках. Значения термо-ЭДС А-замещенных образцов феррокупрата лантана-бария были несколько ниже, а В-замещенных – значительно выше, чем для базовой фазы (рис. 2г). Величины S катиондефицитных феррокупратов, кроме $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$, в области температур 300–1000 К

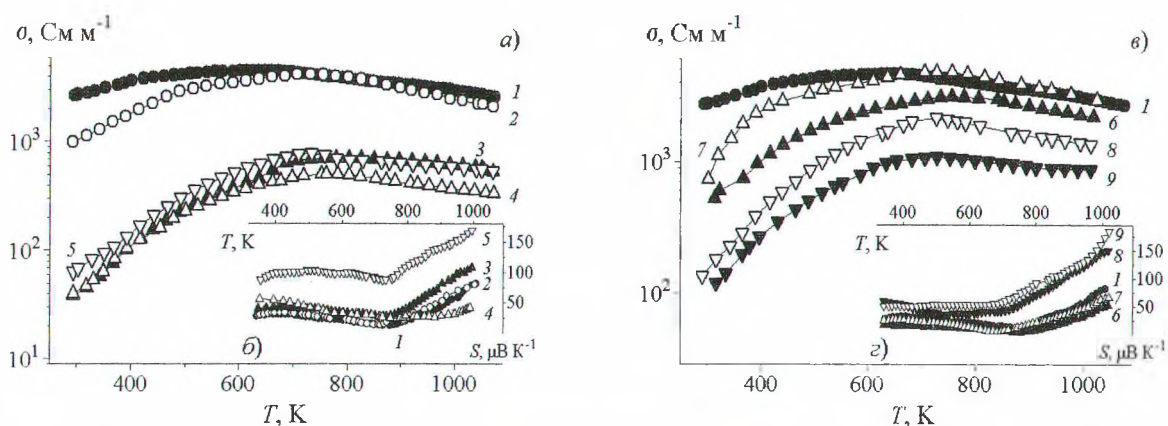


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамических образцов феррокупрата лантана-бария состава: $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$ (4), $\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ (5), $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{1.10}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (6), $\text{La}_{1.10}\text{Ba}_{0.90}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (7), $\text{LaBaCu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{O}_{5+\delta}$ (8), $\text{LaBaCu}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ (9)

были близки между собой (рис. 2б).

Таблица. Значения КЛТР (α), энергии активации электропроводности (E_σ) и термо-ЭДС (E_S), а также параметров электропереноса – энергии возбуждения (E) и переноса (W) носителей заряда в проводящих $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2$ -слоях кристаллической структуры слоистого феррокупрата лантана-бария

Образец	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$		T^*, K	$E_\sigma, \text{эВ}$	$E_S = E, \text{эВ}$	$W, \text{эВ}$
	$(T < T^*)$	$(T^* < T)$				
$\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$	14.1	20.4	650	0.07	0.02	0.05
$\text{La}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$	12.6	20.9	725	0.11	0.03	0.08
$\text{LaBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$	14.0	19.2	720	0.17	0.02	0.15
$\text{LaBaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$	11.0	18.1	685	0.16	0.03	0.13
$\text{LaBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$	10.6	16.8	630	0.17	0.03	0.14
$\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{1.10}\text{CuFeO}_{5+\delta}$	16.8	22.5	635	0.13	0.02	0.11
$\text{La}_{1.10}\text{Ba}_{0.90}\text{CuFeO}_{5+\delta}$	15.9	20.0	630	0.12	0.04	0.08
$\text{LaBaCu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{O}_{5+\delta}$	12.2	16.3	720	0.15	0.04	0.11
$\text{LaBaCu}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$	12.6	16.9	665	0.16	0.01	0.15

Рассчитанные из зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ для феррокупратов лантана-бария значения E_σ и E_S приведены в табл. Как видно, образование катионных дефектов в структуре $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к росту энергии активации электропроводности образцов и слабо сказывается на величине энергии активации их термо-ЭДС. Описывая электротранспортные свойства феррокупратов в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМП) [12], из результатов измерений σ и S можно определить параметры процессов переноса заряда: энергию возбуждения ПМП (E , $E = E_S$) и энергию его переноса (W , $W = E_\sigma - E$). Как видно (табл.), образование катионных вакансий в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ слабо влияет на величину энергии возбуждения ПМП, приводя к значительному росту энергии их переноса, наиболее выраженному для образцов с дефектами в $[\text{Ba}(\text{Cu,Fe})_2\text{O}_5]_\infty$ -блоках. Увеличение энергии

возбуждения ПМР в феррокупрате лантана–бария наблюдается только при акцепторном ($\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+}$) замещении катионов в его структуре, тогда как энергия переноса ПМР в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ увеличивается во всех случаях, что сильнее выражено при замещении катионов в проводящих $-(\text{Cu,Fe})\text{O}_2$ -слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X06M–002) и ГКПНИ “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 33).

Список литературы

1. T. Rentschler. *Thermochim. Acta*, **284**, 367 (1996).
2. A. Klyndziuk, G. Petrov, S. Kurhan, Ye. Chizhova, A. Chabatar, L. Kunitski, L. Bashkirov. *Chem. Sens.*, **20B**, 854 (2004).
3. А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, И.А. Таратын. Труды БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорган. в-в. Мн., **XIII**, 54 (2005).
4. А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. Труды БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорган. в-в. Мн., **XIV**, 39 (2006).
5. Т.Н. Кольцова, Г.Д. Нипан. *Журн. неорган. хим.*, **41**, 1944 (1996).
6. А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. *Неорган. материалы*, **42**, 611 (2006).
7. Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров, Л.В. Махнач, Е.В. Некрашевич. *Весці НАНБ. Сер. хім. навук*, **4**, 40 (2004).
8. A.K. Tripathi, H.B. Lal. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 233 (1980).
9. R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B*, **25**, 946 (1969).
10. G.Ch. Kostogloudis, Ch. Ftikos. *Solid State Ionics*, **126**, 143 (1999).
11. L. Er-Rakho, C. Michel, F. Studer, B. Raveau. *J. Phys. Chem. Sol.*, **48**, 377 (1987).
12. Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982).