

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КАТИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРАТА ИТТРИЯ-БАРИЯ

The $Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$, $YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{1-x}FeO_{5+\delta}$, $YBaCuFe_{1-x}O_{5+\delta}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$) ferrocuprates using ceramic method had been prepared. It was found that lattice constants of the cation-deficient yttrium-barium ferrocuprates did not change practically but electrical conductivity values decreased with vacancies formation in different cationic sublattices of the $YBaCuFeO_{5-\delta}$ structure. It was observed that $YBaCuFe_{0.9}O_{5+\delta}$ ceramic had an anomalous high electrical conductivity value.

Многие функциональные материалы обладают структурой перовскита (ABO_3) или подобной ей. Среди таких материалов позисторная керамика на основе $BaTiO_3$, высокотемпературные твердые электролиты на базе $BaCe(Zr)O_{3-\delta}$ (протонные проводники) или $LaGaO_3$ (кислородионные проводники), обладающие эффектом колоссального магнитосопротивления (КМС) манганиты и кобальтиты редкоземельных элементов (РЗЭ) $RMn(Co)O_{3-\delta}$ ($R = PZЭ$), высокотемпературные сверхпроводящие купраты типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и т. д.

Для улучшения свойств базовых фаз (ABO_3) используют, как правило, два основных метода: 1) гетеровалентное замещение катионов в А- или В-подрешетках перовскита (донорное или акцепторное легирование); 2) изменение содержания кислорода в образцах (синтез фаз, нестехиометричных (недостаточных) по кислороду). При этом 1-й и 2-й методы часто совмещаются: так, акцепторное легирование кобальтитов РЗЭ (проводники *p*-типа) сопровождается образованием в них кислородных вакансий — $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($\delta \leq x/2$). В последнее время для варьирования свойств перовскитов часто используют 3-й метод — самолегирование (направленное создание в них катионной нестехиометрии). Метод основан на способности перовскитов (ABO_3) сохранять свою кристаллическую структуру при образовании до 5–10% вакансий в катионных А- или В-подрешетках.

Соединения типа $YBaCuFeO_{5+\delta}$ являются типичными представителями интенсивно исследуемых в последнее время кислороддефицитных слоистых двойных перовскитов [1]. В работах [2–5] была показана возможность использования слоистых феррокупратов типа $YBaCuFeO_{5+\delta}$ в качестве катализаторов или химических сенсоров газов, причем, согласно [2, 3, 5], наилучшими каталитическими или сенсорными характеристиками обладают легированные феррокупраты, такие, как $YBa(Cu,Co)FeO_{5+\delta}$ [2] или $YBaCu(Fe,Ni)O_{5+\delta}$ [5].

Известно, что каталитические, сенсорные и электротранспортные свойства оксидных материалов взаимосвязаны. Согласно [6, 7], варь-

рование катионного состава феррокупрата иттрия-бария и гетеровалентное замещение входящих в состав $YBaCuFeO_{5+\delta}$ катионов оказывают сходное влияние на электропроводность производных этой фазы. Учитывая изложенное, систематическое исследование влияния катионной нестехиометрии на структуру и свойства $YBaCuFeO_{5+\delta}$ представляет значительный научный и практический интерес.

В данной работе представлены результаты исследования влияния дефицита катионов в А- (Y^{3+} , Ba^{2+}) и В-подрешетках (Cu^{2+} , Fe^{3+}) на параметры кристаллической структуры, термическое расширение и электропроводность производных феррокупрата иттрия-бария.

Образцы $Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$, $YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{1-x}FeO_{5+\delta}$, $YBaCuFe_{1-x}O_{5+\delta}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$) получали керамическим методом [6, 7] из Y_2O_3 (ИтО-ЛЮМ7), Fe_2O_3 (ос. ч. 2–4), CuO (ос. ч. 9–2) и $BaCO_3$ (ч.) на воздухе при температуре 1173 К в течение 40 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $CuK\alpha$, Ni-фильтр) при комнатной температуре. Содержание кислорода в образцах ($5 + \delta$) определяли иодометрически [8]. Для изучения термического расширения и электропроводности из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 2–8 ч при температуре 1273 К. Общую пористость (Π) спеченных образцов находим по формуле

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{рент}}} \right) \cdot 100\%,$$

где $\rho_{\text{рент}}$ — рентгенографическая, а $\rho_{\text{эксп}}$ — кажущаяся плотность, определенная по массе и геометрическим размерам образцов.

Для разделения пористости на закрытую и открытую спеченные таблетки кипятили в дистиллированной воде в течение 30–90 мин (до тех пор, пока масса образцов после кипячения не переставала изменяться). Открытую пористость (Π_o) вычисляли по формуле

$$P_0 = \frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{H_2O} \cdot V_T} \cdot 100\%,$$

где m_1 и m_2 – масса таблетки до и после кипячения соответственно; ρ_{H_2O} – плотность воды при температуре опыта; V_T – объем таблетки, определенный по ее геометрическим размерам.

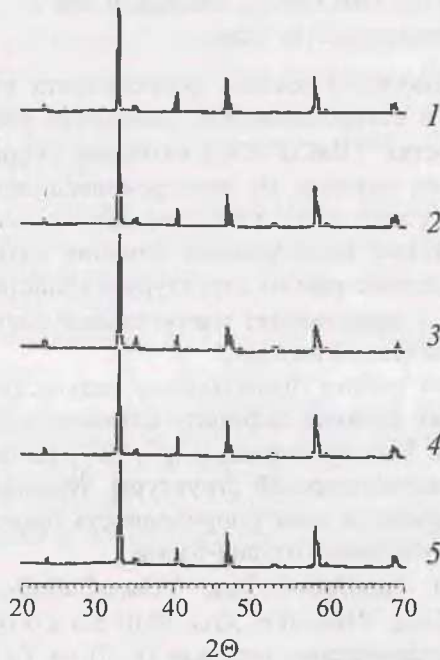


Рис. 1. Гентеновские дифрактограммы катиондефицитных феррокупратов: $YBaCu_{0.90}FeO_{5+\delta}$ (1), $YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$ (2), $YBaCuFeO_{5+\delta}$ (3), $Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$ (4), $YBaCuFe_{0.90}O_{5+\delta}$ (5) ($Cu_{K\alpha}$ -излучение)

Закрытую пористость (P_3) рассчитывали как разность между общей (P) и открытой пористостью (P_0) керамики:

$$P_3 = P - P_0.$$

Термическое расширение образцов исследовали dilatометрическим [7], а электропроводность – четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе в температурном интервале 293–1023 К в динамическом режиме по методике [6, 7].

Как видно из рис. 1, все синтезированные образцы феррокупратов иттрия-бария были, в пределах погрешности РФА ($\leq 3\%$ [9]), однофазными. На основании результатов РФА можно заключить, что нами были, действительно, получены катиондефицитные образцы (а не композиты типа, например, « $0.9YBaCuFeO_{5+\delta} + 0.05Y_2BaCuO_5 + 0.05BaCuO_2$ » в случае образца $YBaCuFe_{0.9}O_{5+\delta}$) и что структура $YBaCuFeO_{5+\delta}$ сохраняется при образовании до 5% вакансий в каждой из катионных подрешеток (Y, Ba, Cu/Fe) этой фазы. Полученные нами результаты соответствуют данным [10], согласно которым на базе слоистого купрата иттрия-бария $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (родственного слоистому феррокупрату $YBaCuFeO_{5+\delta}$) могут образовываться достаточно широкие ряды твердых растворов общего состава $Y_{1+x}Ba_{2+y}Cu_{3+z}O_{7-\delta}$, где $x \approx 0.15$, $y \approx 0.15$, $z \approx 0.28$, т. е. при образовании до ≈ 15 , ≈ 7.5 и $\approx 9\%$ вакансий в подрешетках иттрия, бария и меди соответственно.

Как видно из табл. 1, параметры кристаллической структуры образцов практически не изменяются при образовании до 5% вакансий в подрешетках Y, Ba, Cu/Fe феррокупрата иттрия-бария. Учитывая, что содержание кислорода в образцах было примерно одинаковым, полученные результаты можно объяснить тем, что образование катионных вакансий компенсируется образованием «дырок» на других катионах, например, по схеме

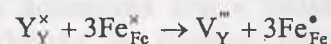


Таблица 1

Значения параметров (a , c , нм) и объема ($10^3 \cdot V$, нм³), степени орторомбического искажения элементарной ячейки ($\eta = \frac{c}{2a}$), рентгенографической плотности ($\rho_{\text{рент}}$, г · см⁻³), общей пористости (P , %), электропроводности при 300 К (σ_{300} , См · см⁻¹) и 900 К (σ_{900} , См · см⁻¹) катиондефицитных образцов феррокупрата иттрия-бария

Образец	A	c	V	η	$\rho_{\text{рент}}$	P	σ_{300}	σ_{900}
$YBaCuFeO_{5+\delta}$	0,3875	0,7669	115,2	0,9896	6,13	3	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-1}$
$Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$	0,3876	0,7674	115,3	0,9899	6,05	12	$8,42 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$
$YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$	0,3875	0,7666	115,1	0,9892	6,03	19	$5,56 \cdot 10^{-7}$	$6,86 \cdot 10^{-2}$
$YBaCu_{0.99}FeO_{5+\delta}$	0,3874	0,7662	115,0	0,9889	6,13	32	$4,24 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-1}$
$YBaCu_{0.95}FeO_{5+\delta}$	0,3873	0,7661	114,9	0,9890	6,09	34	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-1}$
$YBaCu_{0.90}FeO_{5+\delta}$	0,3874	0,7669	115,1	0,9898	6,03	31	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-1}$
$YBaCuFe_{0.99}O_{5+\delta}$	0,3876	0,7665	115,2	0,9889	6,12	15	$6,36 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-1}$
$YBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$	0,3874	0,7666	115,1	0,9894	6,08	19	$4,61 \cdot 10^{-6}$	$6,78 \cdot 10^{-2}$
$YBaCuFe_{0.90}O_{5+\delta}$	0,3873	0,7671	115,1	0,9903	6,02	18	$6,18 \cdot 10^{-1}$	$3,09 \cdot 10^0$

Величина закрытой пористости для всех катиондефицитных образцов имела близкое значение и составляла около 10%. Общая (и открытая) пористость катиондефицитных образцов значительно выше, чем у $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$, при этом наибольшей пористостью обладают образцы с дефицитом меди (табл. 1). Ухудшение спекаемости, по-видимому, обусловлено выделением катионных вакансий и электронных дефектов на межзеренных границах, а резкое (в 1.5–2 раза) различие в величинах пористости медь- и железodefицитных образцов может служить косвенным подтверждением того, что Cu^{2+} и Fe^{3+} занимают в $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ различные кристаллографические позиции и что структуру этой фазы следует описывать в рамках пространственной группы симметрии (пр. гр. сим.) $P4mm$ [1, 11], а не $P4/mmm$ [12].

Варьирование содержания меди и железа в YBaCuFeO_5 практически не сказывается на величине коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) исследованных в данной работе феррокупратов иттрия-бария. Так, КЛТР фазы $\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5-\delta}$ в интервале температур 293–1023 К составил $(14.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что, в пределах погрешности, совпадает со значением КЛТР $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: $(14.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

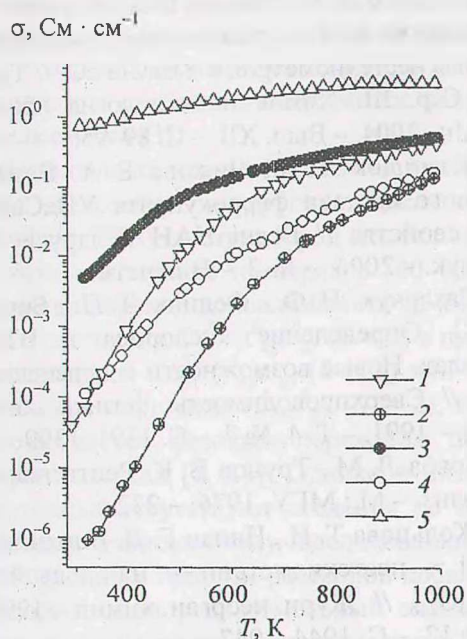


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности катиондефицитных феррокупратов: $\text{YBaCu}_{0.90}\text{FeO}_{5+\delta}$ (1), $\text{YBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (2), $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ (3), $\text{Y}_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ (4), $\text{YBaCuFe}_{0.90}\text{O}_{5+\delta}$ (5)

Как видно из рис. 2, электропроводность (σ) катиондефицитных феррокупратов во всем исследованном интервале температур носила по-

лупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$), при этом величина проводимости в целом закономерно уменьшалась при образовании и росте концентрации вакансий в различных катионных подрешетках $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ (рис. 3, табл. 1). При этом, как видно из рис. 2 и табл. 1, наибольшее влияние на величину σ феррокупрата иттрия-бария оказывает образование вакансий в подрешетке бария – минимальной проводимостью среди исследованных образцов обладает фаза $\text{YBa}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$. Из этого можно заключить, что электротранспортные свойства слоистых феррокупратов в значительной степени зависят от степени дефектности (в общем случае, от состояния) $-(\text{BaO})_{\infty}-$ слоев проводящих блоков $-(\text{Fe/Cu})\text{O}_2-\text{BaO}-(\text{Fe/Cu})\text{O}_2-$ кристаллической структуры $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ [1, 6].

Следует отметить особенности электропроводности образцов, дефицитных по В-подрешетке. Величины электропроводности медьдефицитных образцов при высоких температурах были близки (слабо зависели от концентрации катионных вакансий). Для фаз с дефицитом железа ($\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{O}_{5+\delta}$) проводимость уменьшалась только до $x = 0.05$, а далее возрастала, причем величина σ для состава $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{O}_{5+\delta}$ была аномально высокой и превышала (на 1–2 порядка) значение σ для базовой фазы $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$.

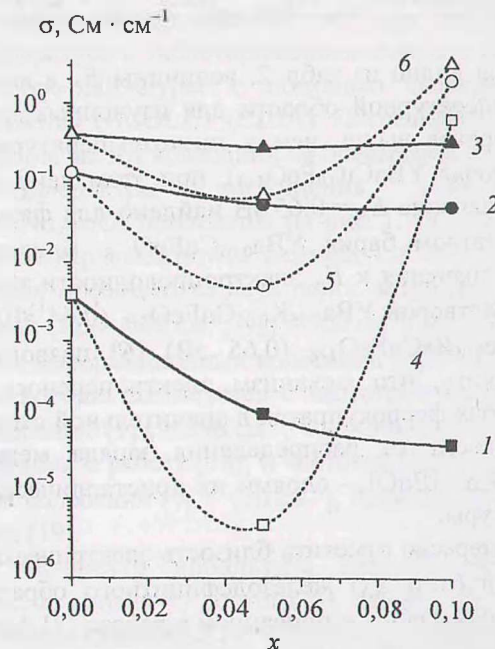


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности керамических образцов феррокупрата иттрия-бария с дефицитом меди $\text{YBaCu}_{1-x}\text{FeO}_{5+\delta}$ (1–3) и железа $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{O}_{5+\delta}$ (4–6) при 300 (1, 4), 600 (2, 5) и 900 К (3, 6)

Значения энергии активации электропроводности (E_A) катиондефицитных феррокупратов, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а также температуры изломов на этих зависимостях (T^*) приведены в табл. 2. Излом на зависимостях $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для исследованных фаз (исключая состав $YBaCu_{0,95}FeO_{5+\delta}$), обусловлен, вероятно, изменением механизма образования и переноса носителей заряда («дырок») в этих образцах вблизи T^* [6].

Таблица 2
Величины температур излома (T^* , К) на зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и энергии активации электропроводности (E_A , эВ) керамики на основе $YBaCuFeO_{5+\delta}$

Образец	T^*	$E_A (T < T^*)$	$E_A (T > T^*)$
$YBaCuFeO_{5+\delta}$	—	0,24	
$Y_{0,95}BaCuFeO_{5+\delta}$	440	0,19	0,44
$YBa_{0,95}CuFeO_{5+\delta}$	380	0,16	0,65
$YBaCu_{0,99}FeO_{5+\delta}$	385	0,16	0,47
$YBaCu_{0,95}FeO_{5+\delta}$	—	0,34	
$YBaCu_{0,90}FeO_{5+\delta}$	665	0,39	0,26
$YBaCuFe_{0,99}O_{5+\delta}$	700	0,19	0,25
$YBaCuFe_{0,95}O_{5+\delta}$	525	0,25	0,43
$YBaCuFe_{0,90}O_{5+\delta}$	395	0,05	0,13

Как видно из табл. 2, величины E_A в высокотемпературной области для изученных феррокупратов выше, чем в низкотемпературной (исключая $YBaCu_{0,9}FeO_{5+\delta}$), при этом наибольшее значение $E_A = 0.65$ эВ найдено для фазы с недостатком бария $YBa_{0,95}CuFeO_{5+\delta}$. Близость этого значения к E_A электропроводности твердых растворов $YBa_{0,95}K_{0,05}CuFeO_{5+\delta}$ (0.64 эВ) и $Y_{0,95}Ce_{0,05}BaCuFeO_{5+\delta}$ (0.65 эВ) [6] позволяет заключить, что механизм электропереноса в слоистых феррокупратах в значительной степени зависит от распределения заряда между $-[Y]_{\infty}$ - и $-[BaO]_{\infty}$ -слоями их кристаллической структуры.

Интересно отметить близость электрических свойств (σ и E_A) желездефицитного образца $YBaCuFe_{0,9}FeO_{5+\delta}$ и описанной в работе [7] фазы $YBaCu_{1,05}Fe_{0,95}O_{5+\delta}$, хотя выяснение причин этого требует дополнительных исследований, проведение которых планируется.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ.

Литература

1. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. $YBaCuFeO_{5+\delta}$: a novel oxygen deficient perovskite with a layer structure // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 73, № 2. – P. 531–535.
2. Rentschler T. Substitution of Co into the system $YBaCuFeO_{5+\delta}$ // *J. Alloys and Comp.* – 1996. – V. 232. – P. 43–52.
3. Чижова Е. А., Клындюк А. И., Петров Г. С. и др. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе $YBaCuFeO_5$ // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск 26–28 нояб. 2003 г. – Мн.: БГТУ, 2003. – С. 317–319.
4. Klyndziuk A. I., Petrov G. S., Kurhan S. V. et al. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides // *Chem. Sens.* – 2004. – Vol. 20, Suppl. B – P. 854–855.
5. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Таратын И. А. Сенсорные свойства феррокупратов $YBaCu(Fe,M_x)O_5$ ($M - Mn, Co, Ni$) // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2005 – Вып. XIII. – С. 54–58.
6. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Курган С. В., Алисиенок О. А. Гетеровалентное замещение и катионная нестехиометрия в $YBaCuFeO_5$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2004. – Вып. XII. – С. 89–95.
7. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Влияние катионного состава феррокупрата $YBaCuFeO_5$ на его свойства // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 2. – В печати.
8. Захарчук Н. Ф., Федина Т. П., Борисова Н. С. Определение кислорода в ВТСП-материалах. Новые возможности и перспективы метода // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* – 1991. – Т. 4, № 7. – С. 1391–1399.
9. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
10. Кольцова Т. Н., Нипан Г. Д. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // *Журн. неорганич. химии* – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 1944–1947.
11. Mombro A. W., Christides C., Lappas A. et al. Magnetic structure of the oxygen-deficient perovskite $YBaCuFeO_{5+\delta}$ // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33. – P. 1255–1258.
12. Suematsu H., Linden J., Nagase M. et al. Space group determination of $BaY(Cu_{0,5}Fe_{0,5})_2O_{5+\delta}$ phase using a convergent-beam electron-diffraction technique // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 1958–1964.