

УДК 54-165+541.133+536.413+536.424.1

А.И. Клындюк, ассистент; Е.А. Чижова, ассистент; Г.С. Петров, доцент;
Л.А. Башкиров, профессор

АНОМАЛИИ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



The influence of partial substitution of barium by strontium, calcium or magnesium on the crystal structure, thermal stability, thermal expansion and electric conduction of $R\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{Y, La}; \text{Me} - \text{Sr, Ca, Mg}$) solid solutions was studied. The anomalous behavior of La-containing solid solutions near 650 K was observed.

Известно, что транспортные свойства сложных оксидов со структурой типа перовскита (ABO_3) или подобной ей в большей степени определяются зарядовым и спиновым состояниями В-катионов, тогда как структурные свойства этих фаз сильно зависят от размера А-катионов. Ранее нами было установлено, что частичное замещение ионов железа ионами 3d-металлов существенно влияет на электрические свойства образующихся при этом твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Mn, Co, Ni}$) [1, 2], а также то, что структурные и транспортные свойства фаз $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{PЗЭ}$) сильно зависят от природы иона редкоземельного элемента (PЗЭ), входящего в их состав [3]. В [4] установлено, что изоморфное замещение бария стронцием или кальцием оказывает большое влияние на структуру, нестехиометрию по кислороду и физико-химические свойства твердых растворов купратов $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuO}_5$ ($\text{Me} - \text{Sr, Ca}$). С учетом результатов [4] логическим продолжением исследований [1, 2] было бы изучение влияния изоморфного замещения бария в фазах типа $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{Y, PЗЭ}$) на свойства образующихся при этом твердых растворов.

Целью настоящей работы было исследование влияния замещения иона бария меньшим по размеру ионом щелочноземельного металла на кристаллическую структуру и физико-химические свойства твердых растворов $R\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{Y, La}; \text{Me} - \text{Sr, Ca, Mg}$). Базовые фазы выбирали из следующих соображений: тетрагональный феррокупрат YBaCuFeO_5 является стехиометричным по кислороду [5], тогда как в состав имеющей псевдокубическую симметрию ($a = b = c/2$) фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ входит избыточный "слабосвязанный" кислород [6].

Твердые растворы $R\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($R - \text{Y, La}; \text{Me} - \text{Sr, Ca, Mg}$) ($0.0 \leq x \leq 0.5$) получали керамическим методом [1] из Y_2O_3 (ИТО-ЛЮМ7), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), CuO (ос.ч. 9–2), CaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.) и BaCO_3 (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Синтез проводили на воздухе при температуре 1173 К в течение 40 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α) при комнатной температуре. Термическую стабильность порошкообразных образцов исследовали на дериватографе MOM Q-1500D системы PAULIK- PAULIK- ERDEY на воздухе в интервале температур 293 – 1273 К со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ (материал тигля – оксид алюминия, материал эталона – оксид алюминия, масса порошкообразной навески 1 – 1.5 г).

Для исследования термического расширения и электропроводности из полученных порошков готовили таблетки и бруски по методике [1]. Плотность образцов после спекания составляла 70–90 % от рентгенографической. Для измерения электропроводности на поверхности образцов формировали серебряные электроды [1]. Термическое

расширение синтезированных образцов исследовали дилатометрическим методом [7] на воздухе в температурном интервале 293–1023 К в динамическом режиме со скоростью нагрева – охлаждения 4 – 5 К·мин⁻¹. Для некоторых образцов термическое расширение исследовали при помощи высокотемпературного РФА на воздухе в интервале температур 295–973 К. Электропроводность образцов исследовали четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293–1023 К [8].

Таблица 1
 Параметры a , c (нм) и объем ($V \cdot 10^3$ нм³) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения η ($\eta = c/2 \cdot a$), рентгенографическая ($\rho_{\text{рентг}}$, г·см⁻³), экспериментальная ($\rho_{\text{эксп}}$, г·см⁻³), относительная (ρ , %) плотности твердых растворов $\text{R} \text{Ba}_{1-x} \text{Me}_x \text{CuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La; Me – Sr, Ca, Mg)

R	Me	x	a, нм	c, нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	η	$\rho_{\text{рентг}}$, г·см ⁻³	$\rho_{\text{эксп}}$, г·см ⁻³	ρ , %	
Y	Sr	0.00	0.3865	0.7656	114.6	0.9904	6.14	5.96	88	
		0.10	0.3867	0.7652	114.4	0.9894	6.11	4.76	80	
		0.20	0.3861	0.7652	114.1	0.9909	6.05	4.26	70	
		0.40	0.3843	0.7687	113.5	1.0001	5.94	4.04	68	
	Ca	0.10	0.3878	0.7664	115.3	0.9881	5.99	-	-	
		0.20	0.3867	0.7641	114.3	0.9880	5.90	-	-	
La	Sr	0.00	0.3938	0.7876	122.1	1.0000	6.47	4.63	71	
		Ca	0.25	0.3903	0.7805	118.9	1.0000	6.30	5.34	85
			0.50	0.3908	0.7816	119.4	1.0000	5.90	5.53	94
	Mg	0.25	0.3914	0.7828	119.9	1.0000	6.20	-	-	
		0.50	0.3916	0.7832	120.1	1.0000	5.80	-	-	

Однофазные твердые растворы $\text{R} \text{Ba}_{1-x} \text{Me}_x \text{CuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, PЗЭ; Me – Sr, Ca, Mg) были синтезированы вплоть до $x = 0.4$ (R = Y; Me = Sr, Ca), $x = 0.5$ (R = La; Me = Sr, Ca, Mg). Кристаллическая структура полученных твердых растворов соответствует структуре фазы YBaCuFeO_5 . Параметры кристаллической структуры некоторых твердых растворов приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, замещение иона бария меньшими по размеру ионами стронция, кальция и магния приводит к закономерному уменьшению параметров кристаллической решетки синтезированных твердых растворов. Замещение бария меньшим по размеру изоморфным ионом в $\text{R} \text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ не приводит к изменению симметрии твердых растворов, которая остается псевдокубической для твердых растворов на основе $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и тетрагональной – для твердых растворов на основе фазы YBaCuFeO_5 . Интересно отметить, что степень тетрагонального искажения твердых растворов $\text{YBa}_{1-x} \text{Sr}_x \text{CuFeO}_5$ увеличивается, а $\text{YBa}_{1-x} \text{Ca}_x \text{CuFeO}_5$ – уменьшается с ростом x , т.е. сжатие элементарной ячейки YBaCuFeO_5 при замещении бария стронцием или кальцием происходит неизотропно: в случае стронция преимущественно в направлении [100], в случае кальция – в направлении [001].

Такое же явление наблюдалось нами ранее при исследовании твердых растворов на основе так называемой «зеленой фазы» $\text{Y}_2 \text{BaCuO}_5$ [4, 9], что, с одной стороны, указывает на родственность структурных типов этих соединений, а с другой – позволяет предполагать, что замещение бария в фазах такого типа будет различным образом влиять и на другие их физико-химические свойства.

Относительная плотность твердых растворов $YBa_{1-x}Me_xCuFeO_5$ уменьшается, а $LaBa_{1-x}Me_xCuFeO_{5+\delta}$ увеличивается по сравнению с незамещенной фазой. Это указывает на тот факт, что уменьшение радиуса щелочноземельного иона в кристаллической решетке фаз $YBa_{1-x}Me_xCuFeO_5$ и $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ различным образом влияет на их спекаемость, улучшая ее в случае $R = La$ и ухудшая в случае $R = Y$. Улучшение спекаемости твердых растворов $LaBa_{1-x}Me_xCuFeO_{5+\delta}$ по сравнению с незамещенной фазой может быть связано с уменьшением содержания в них кислорода при замещении бария меньшим по размеру ионом щелочноземельного металла, что, вероятно, приводит к увеличению диффузионной подвижности ионов, образующих кристаллическую решетку этих соединений.

Результаты исследования термической стабильности твердых растворов $RBa_{1-x}Me_xCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, PЗЭ$; $Me = Sr, Ca, Mg$) приведены на рис. 1. Как видно из рисунка 1, замещение бария в $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ стронцием, кальцием или магнием не приводит к существенному изменению термической стабильности твердых растворов по сравнению с незамещенной фазой: начало потери массы, связанное с выделением кислорода из образцов, происходит в одном и том же интервале температур – около 650 К. Общая потеря массы в интервале температур 300 – 1200 К для твердых растворов по сравнению с незамещенной фазой уменьшается при уменьшении радиуса замещающего иона бария иона щелочноземельного металла. Для кальций- и магнийзамещенного твердых растворов, в отличие от стронцийзамещенного, около 1200 К наблюдается характерный излом на кривой потери массы. Наличие этого излома, вероятно, обусловлено структурными изменениями, происходящими в этих твердых растворах около 1200 К.

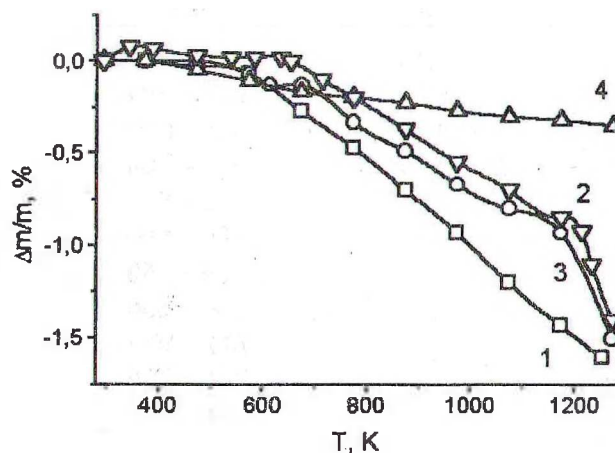


Рис. 1. Термогравиметрические кривые твердых растворов $RBa_{1-x}Me_xCuFeO_{5+\delta}$: $R = La$, $x = 0.25$, $Me = Sr$ (1), Ca (2), Mg (3); $R = Y$, $x = 0.2$, $Me = Sr$ (4)

Потеря массы при нагреве твердого раствора $YBa_{0.8}Sr_{0.2}CuFeO_5$ сравнительно невелика, однако превышает таковую для базовой фазы $YBaCuFeO_5$. Это позволяет предположить, что частичное замещение бария стронцием в $YBaCuFeO_5$ приводит к появлению избыточного кислорода (в малых количествах) в кристаллической решетке этой фазы. Возможно, однако, и другое объяснение: при нагреве указанного твердого раствора происходит выделение не так называемого “слабосвязанного кислорода”, а кислорода, внедряющегося в межкристаллитные пространства исследуемой керамики.

Выяснение этого вопроса требует проведения дополнительных специальных исследований, что представляет особый интерес при разработке сенсорных и каталитических материалов на основе фаз и твердых растворов данного структурного типа.

На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0=f(T)$) твердых растворов $\text{LaBa}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg), как и для незамещенной фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, обнаружен излом около 650 К, сопровождающийся увеличением коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) и связанный со структурным превращением, происходящим в твердых растворах в этом интервале температур. Замещение иона бария меньшими по размеру ионами стронция, кальция или магния практически не сказывается на температуре этого перехода (как и на температуре начала газовой выделения), однако приводит в значительному уменьшению КЛТР как в низко-, так и в высокотемпературной области (табл. 2).

В табл. 2 приведены также значения среднего КЛТР некоторых твердых растворов $\text{YBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_5$, определенного для интервала температур 300–1050 К. Как видно из табл. 2, в данном случае замещение бария стронцием или кальцием слабо сказывается на величине КЛТР твердых растворов (с учетом погрешности его определения), хотя и наблюдается некоторая тенденция к росту КЛТР твердых растворов по сравнению с незамещенной фазой, большая в случае замещения бария стронцием.

Таблица 2

Значения коэффициента линейного термического расширения ($\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$) некоторых твердых растворов $\text{RBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (R – Y, La; Me – Sr, Ca, Mg) для различных температурных интервалов

R	Me	x	T, K	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Y	Ca	0.10	300 – 1050	12.9 ± 0.6
		0.40	300 – 1050	12.3 ± 0.6
La	Sr	0.20	300 – 1050	13.5 ± 0.7
		0.00	300 – 600	14.4 ± 0.7
		700 – 950	20.2 ± 1.0	
		0.25	300 – 600	14.6 ± 0.7
			700 – 950	17.7 ± 0.9
	Ca	0.25	300 – 600	13.4 ± 0.7
	Mg		700 – 1050	18.4 ± 0.9
		0.25	300 – 600	12.5 ± 0.6
			700 – 1050	17.5 ± 0.9

Типичные результаты исследования электропроводности твердых растворов $\text{LaBa}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg) приведены на рис. 2.

Замещение бария в $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, YBaCuFeO_5 стронцием, кальцием или магнием не приводит к существенному изменению вида температурной зависимости электропроводности твердых растворов по сравнению с соответствующей незамещенной фазой. Для твердых растворов $\text{LaBa}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (Me – Sr, Ca, Mg), как и для незамещенной фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, зафиксировано изменение характера проводимости от полупроводникового к металлическому, причем температура данного перехода практически не зависит от природы замещающего барий щелочноземельного металла и составляет, как и для $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$, около 650 К.

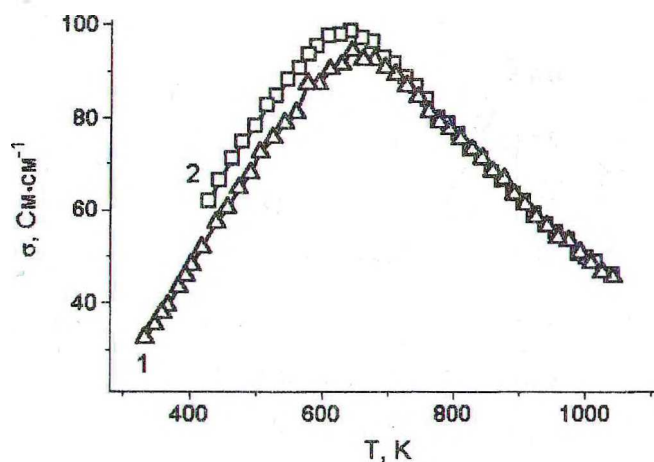


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности (σ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) твердого раствора $\text{LaBa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$: первый (1) и третий (2) циклы (данные приведены для процесса охлаждения)

Электропроводность твердых растворов $\text{LaBa}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) немонотонно изменяется при изменении радиуса [10] замещающего ион бария иона металла (рис. 3). При этом замещение бария стронцием приводит к значительному (более чем в два раза) увеличению электропроводности, причем максимальное значение ($\sigma \sim 100 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) наблюдается для твердого раствора $\text{LaBa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ вблизи 650 К.

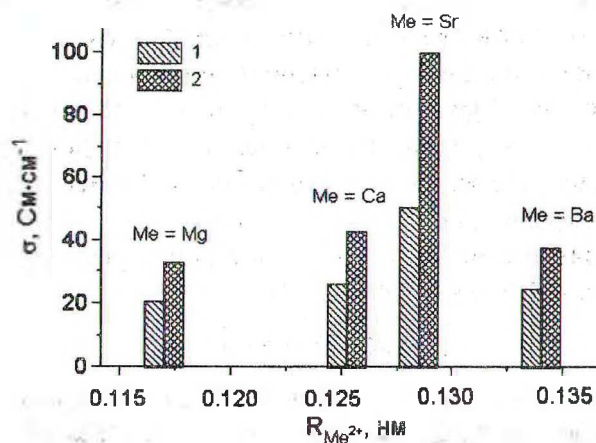


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности (σ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) твердых растворов $\text{LaBa}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) от радиуса замещающего ион бария иона металла: σ_{1000} К (1), σ_{max} (2)

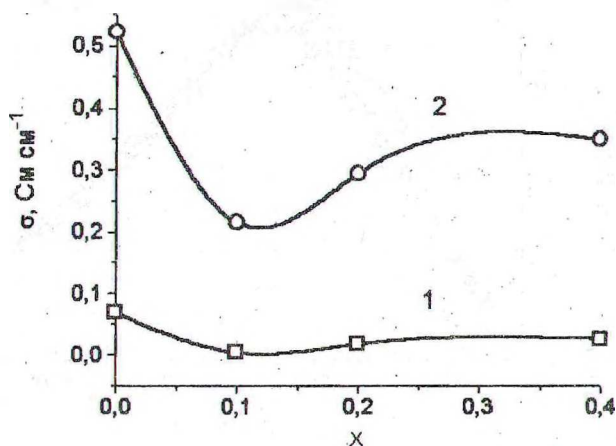


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (σ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) твердых растворов $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_5$ при 500 К (1) и 1000 К (2)

Электропроводность твердых растворов $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuFeO}_5$, как и для незамещенной фазы YBaCuFeO_5 , во всем интервале температур носит полупроводниковый характер. Величина электропроводности немонотонно изменяется при увеличении содержания стронция в образцах (рис. 4). Аналогичная зависимость наблюдалась нами ранее для твердых растворов высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ ($\text{Me} - \text{Sr}, \text{Ca}$) [4]. Интересно отметить, что для двух классов соединений одного структурного типа (производные перовскита, образующиеся при удвоении (для фазы YBaCuFeO_5) или при утроении (для фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$) элементарной ячейки в направлении оси c) наблюдаются сходные концентрационные зависимости электропроводности при замещении бария стронцием. Обнаруженная аномалия электропроводности может быть связана с частичным упорядочением ионов щелочноземельных металлов в кристаллической решетке этих фаз [4]. С другой стороны, аномалии различных физико-химических (в т.ч. транспортных свойств) различных соединений могут быть связаны и с неравномерным распределением замещающего компонента между поверхностью и объемом зерен керамического образца [11].

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х99М-022).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Структура и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ // Труды БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорг. в-в. Минск. 2001. Вып. IX. С. 3–7.
2. Bashkirov L., Chizhova Ye., Klyndyuk A. et al. Crystal structure, thermophysical, electrical and magnetic properties of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ ($\text{M} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) solid solutions // 8th European Conference on Solid State Chemistry, 4–7 July 2001, Oslo. Book of Abstracts, P014.
3. Klyndyuk A.I., Chizhova Y.A., Petrov G.S. et al. On the anomalous behavior of $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ -phases above room temperature // 8th European Conference on Solid State Chemistry, 4–7 July 2001, Oslo. Book of Abstracts, P013.
4. Клындюк А.И. Дис. ... канд. хим. наук. Минск. 2001. 219 с.

5. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: a novel oxygen-deficient perovskite with a layer structure // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 73. № 2. P. 531–535.
6. Ruiz-Aragon M.J., Moran E. Synthesis and Characterization of $\text{LnBaCuMO}_{5+\delta}$ phases (Ln = Lanthanide, M = Fe, Co) // *Abstr. of Yth Eur. Conf. on Solid State Chem.* September 4–7, 1995. Montpellier. V. 1. P. 262–263.
7. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Фазовые превращения YBaCuFeO_5 при 460 и 560 К // *Неорган. матер.* 1999. Т.35, № 9. С. 1122–1124.
8. Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Чижова Е.А. Физико-химические свойства некоторых фаз со структурой YBaCuFeO_5 // *Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тезисы докладов Межд. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 октября 1999 г. Минск, 1999. С. 323–325.*
9. Клындюк А.И., Петров Г.С., Полуян А.Ф., Башкиров Л.А. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{CuO}_5$ (M – Sr, Ca) // *Неорган. матер.* 1999. Т. 35, № 5. С. 616–620.
10. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // *Acta Cryst.* 1969. V. B 25. Pt. 5. P. 946–960.
11. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск, 1997. 102 с.

УДК 54-165+542.87+541.133+546/71-74+621.78.011

Е.А. Чижова, ассистент; Л.А. Башкиров, профессор;
А.И. Клындюк, ассистент; Г.С. Петров, доцент

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ 3d-МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРОКУПРАТОВ $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M – Mn, Co, Ni)

The influence of partial substitution of iron by manganese, cobalt or nickel on the crystal structure parameters, thermal expansion, electric conduction, thermo-EMF and magnetic susceptibility of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M – Mn, Co, Ni) solid solutions was studied. The influence of 3d-metals nature on the properties of the samples studied was discussed.

Сложные оксиды с перовскитной или перовскитоподобной структурой обладают комплексом интересных и практически важных свойств (электрических, магнитных, сенсорных, каталитических и т.д., включая высокотемпературную сверхпроводимость купратов, гигантский магнеторезистивный эффект манганитов и кобальтитов, позисторный эффект титаната бария и ряда других фаз и т.п.) [1–3]. Частичное замещение катионов в кристаллической решетке этих фаз позволяет получать на базе нескольких индивидуальных соединений значительное количество новых функциональных материалов – твердых растворов, свойства которых могут варьироваться в широких пределах за счет того, в частности, что в их состав входят катионы в различных степенях окисления и различном спиновом состоянии. В [4–6] были обнаружены аномалии различных свойств феррокупрата YBaCuFeO_5 , что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки нового класса функциональных материалов. Влияние замещения железа никелем на свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ описано в [7], где, в частности, было установлено, что увеличение содержания никеля в образцах приводит к значительному росту их электропроводности.