

УДК 54-165+542.87+541.133+621.78.011

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

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$

In this work the influence of partial substitution of iron by nickel on the crystal structure parameters, thermal expansion, electric conduction, thermo-EMF and magnetic susceptibility of $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ solid solutions was studied.

Кислород – дефицитный перовскит со слоистой структурой состава $YBaCuFeO_{5+\delta}$ впервые был получен Эр-Рахо с соавторами [1]. Химический анализ, проведенный в [1], показал весьма небольшой избыток кислорода ($\delta = 0.02 \pm 0.01$), что указывает на незначительное присутствие ионов меди и железа в степенях окисления выше, чем (II) и (III). Соединение $YBaCuFeO_{5+\delta}$ имеет тетрагональную (почти псевдокубическую) кристаллическую ячейку с параметрами $a = 0.3867$, $c = 0.7656$ нм, $z = 1$ [1,2]. Кристаллическая структура образована двойными слоями $(CuFeO_5)_\infty$ пирамид CuO_5 и FeO_5 , имеющих общие вершины. Эти слои расположены перпендикулярно оси c и отделены друг от друга ионами иттрия, ионы же бария расположены в пустотах слоев $(CuFeO_5)_\infty$. Удвоение элементарной ячейки перовскита происходит за счет упорядоченного расположения ионов Ba^{2+} и Y^{3+} вдоль оси c ; координационные числа ионов Ba^{2+} , Y^{3+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} равны 12, 8, 5 и 5 соответственно [1]. Дискуссионным остается вопрос о степени упорядочения ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в кристаллической решетке $YBaCuFeO_{5+\delta}$. Согласно [1,2], пространственная группа симметрии $YBaCuFeO_{5+\delta}$ – $P4mm$, авторы же работ [3,4], базируясь на результатах магнитных исследований, относят это соединение к пространственной группе $P4/mmm$.

По данным [1], выше 460 К $YBaCuFeO_{5+\delta}$ является парамагнетиком, а при $T < 460$ К переходит в антиферромагнитное состояние. Нами было установлено, что в интервале температур 77 – 650 К это соединение претерпевает два магнитных фазовых перехода, при температурах около 220 и 485 К [5]. Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными работы [6], в которой было найдено, что в интервале температур 1.7 – 800 К $YBaCuFeO_{5+\delta}$ претерпевает два магнитных фазовых перехода: антиферромагнитная фаза 2 – антиферромагнитная фаза 1 (240 К) и антиферромагнитная фаза 1 – парамагнитная фаза (475 К).

Соединение $YBaCuFeO_5$ при температуре выше комнатной является полупроводником, причем энергия активации электропроводности составляет 17.9 ± 0.9 кДж·моль⁻¹ [5]. В работе [7] было найдено аномальное поведение диэлектрических свойств фазы $YBaCuFeO_5$ вблизи 460 и 560 К.

Целью настоящей работы было исследование влияния замещения железа никелем на параметры кристаллической структуры и физико-химические свойства твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$.

Образцы фаз $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) получали керамическим методом [7] из Y_2O_3 (ИтО-ЛЮМ7), Fe_2O_3 (ос.ч. 2-4), CuO (ос.ч. 9-2) NiO (ос.ч. 10-2) и $BaCO_3$ (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Синтез проводили на воздухе при температуре 1173 К в течение 40 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА)

полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu-K α) при комнатной температуре.

Для исследования термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС 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 часов при температуре 1273 К. Плотность образцов после спекания составляла около 80% от рентгенографической.

Термическое расширение синтезированных образцов исследовали dilatометрическим методом [7] на воздухе в температурном интервале 293-1023 К в динамическом режиме со скоростью нагрева – охлаждения 4 –5 К·мин⁻¹. Электропроводность исследовали на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293-1023 К четырехконтактным методом [8]. Термо-ЭДС измеряли относительно серебра при помощи цифрового вольтметра Щ301/1. При определении перепада температур применяли дифференциальное подключение термопар. Температурный градиент и температура горячего конца образца контролировали при помощи вольтметра В7-38. Для измерения электропроводности и термо-ЭДС на поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоамилацетате) при 1070 К в течение 5 минут. Магнитную восприимчивость образцов исследовали по методу Фарадея [5].

Рентгенофазовый анализ. Однофазные образцы твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅ были получены до значений $x = 0.3$. Кристаллическая структура их соответствовала структуре незамещенной фазы YBaCuFeO₅. Параметры кристаллической решетки представлены в таблице.

Таблица

Параметры a , c и объем (V) элементарной ячейки, рентгенографическая ($\rho_{\text{рент}}$), экспериментальная ($\rho_{\text{эксп}}$), относительная ($\rho = \rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рент}}$) плотности и коэффициент линейного термического расширения (КЛТР, α) некоторых твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅

x	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	$\rho_{\text{рент}}$, г·см ⁻³	$\rho_{\text{эксп}}$, г·см ⁻³	ρ , %	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
0	0.3865	0.7656	114.6	6.14	5.96	88	12.4±0.6
0.025	0.3873	0.7664	115.0	6.15	4.91	80	–
0.05	0.3870	0.7649	114.6	6.17	5.02	81	–
0.1	0.3864	0.7626	113.9	6.21	5.03	81	13.3±0.7
0.2	0.3859	0.7611	113.3	6.27	4.21	67	13.7±0.7
0.3	0.3878	0.7618	114.5	6.21	–	–	–

Как видно, частичное замещение железа никелем не приводит к значительному изменению параметров кристаллической структуры твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅, что неудивительно, учитывая небольшое различие в величинах ионных радиусов Fe³⁺ и Ni³⁺ [9].

Термическое расширение. На температурных зависимостях относительного удлинения для твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅ во всем исследованном интервале температур не обнаружено никаких аномалий, что указывает на отсутствие структурных переходов в этих фазах на воздухе в исследуемом интервале температур.

На температурных зависимостях относительного удлинения при нагреве – охлаждении твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ наблюдали небольшой гистерезис, связанный, вероятно, с низкой скоростью установления термического равновесия в образцах. КЛТР $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ увеличивается при частичном замещении железа никелем (см. таблицу).

Электропроводность. Электропроводность твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур носит полупроводниковый характер. На температурной зависимости электропроводности всех образцов при нагреве – охлаждении наблюдали небольшой гистерезис, обусловленный теми же причинами, что и гистерезис термического расширения.

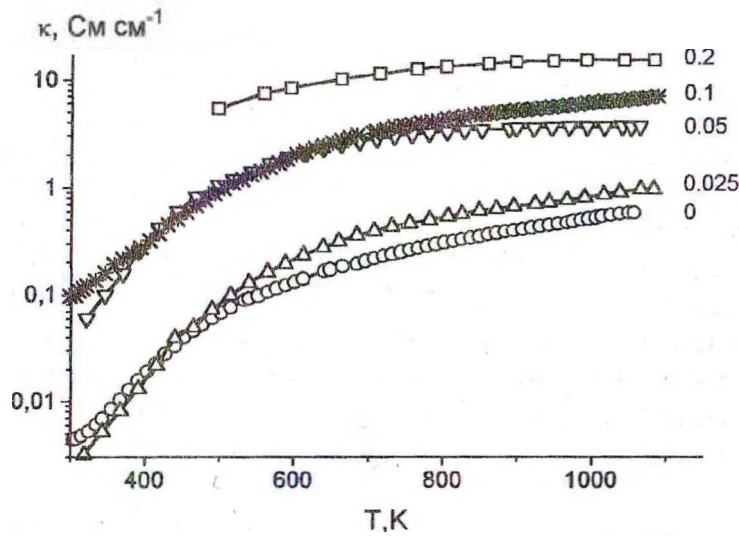


Рис.1. Температурные зависимости удельной электропроводности (κ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$

Как видно из рис.1, электропроводность твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ увеличивается при увеличении содержания никеля в этих фазах. При этом замещение железа никелем на 20 % приводит к изменению вида зависимости $\kappa = f(T)$. Для твердого раствора $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_5$ полупроводниковый характер зависимости $\kappa = f(T)$ наблюдается только до $T \approx 630$ К, при $T > 630$ К проводимость образца практически не зависит от температуры.

Термо-ЭДС. Коэффициент термо-ЭДС фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур был положительным (рис. 2). Это указывает на то, что основными носителями заряда в этих соединениях, как и в незамещенной фазе YBaCuFeO_5 , являются “дырки”, т.е. эти твердые растворы также являются проводниками р-типа. Величина коэффициента термо-ЭДС никель-замещенных твердых растворов уменьшалась с ростом температуры и с увеличением степени замещения железа никелем (рис.2).

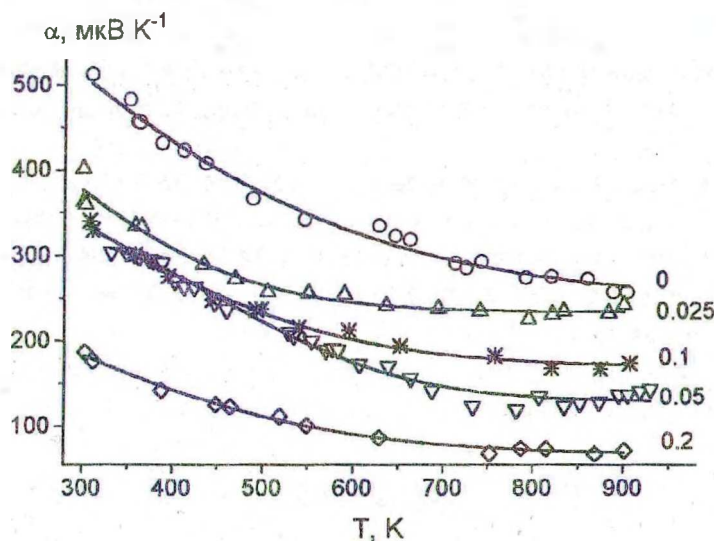


Рис. 2. Температурные зависимости термо-ЭДС (α , $\mu\text{В}\cdot\text{К}^{-1}$) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$.

Магнитные свойства. На температурной зависимости магнитной восприимчивости (χ) твердого раствора $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_5$, как и для незамещенной фазы YBaCuFeO_5 , обнаружено две аномалии: вблизи 200 и 450 К, при этом величина χ никель-замещенного твердого раствора практически не изменялась по сравнению с незамещенной фазой.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Meyer C., Hartmann-Boutron F., Gros Y., Strobel P. Moessbauer study of $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$: site assignments of the metallic ions // *Solid State Commun.* 1990. V. 76. № 2. P. 163-168.
3. Ruiz-Aragon M.J., Moran E., Amador U., Landa A. Microstructural study of $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln= Y, Pr and La) phases // VIIth Eur. Conf. on Solid State Chem., Madrid, 15-18 September 1999. – Madrid, Book of Abstracts. Vol. 1. P.190.
4. Ruiz-Aragon M.J., Amador U., Moran E., Andersen N.H. Neutron diffraction study of $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln= Y, Pr) // *Physica C.* 1994. V. 235-240. P. 1609-1610.
5. Bashkirov L.A., Clyndyuck A.I., Petrov G.S., Chyzhova E.A., Savitsky A.A., Dymont V.P. Complex Studies of Layered Ferrocuprate YBaCuFeO_5 // VIIth Eur. Conf. on Solid State Chem., Madrid, 15-18 September 1999. – Madrid, Book of Abstracts. Vol. 1. P.119.
6. Ruiz-Aragon M.J., Moran E., Amador U., Martinez J.L., Andersen N.H., Ehrenberg H. Low-temperature magnetic structure of YBaCuFeO_5 and the effect of partial substitution of yttrium by calcium // *Phys. Rev. B.* 1998-II. V. 58. № 10. P. 6291-6297.

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 $YBaCuFeO_5$ // Тезисы докладов междунауч.-техн. конф. "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности", Минск, 20-22 октября 1999 г., Минск, 1999. С. 323-325.
9. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta Cryst. 1969. V. B25. Pt. 5. P. 946-960.

УДК 541.1

Л.А. Башкиров, профессор; О.А. Чеботарь, ассистент; И.М. Жарский, профессор;
Н.Я. Шишкин, доцент; Г.С. Петров, доцент; Е.М. Некрашевич, мл.н.с.;
Т.К. Соловых, н.с.; А.И. Акимов, в.н.с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОМАГНЕТИКА КВАЗИДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ - $Ba_{0,999}Ce_{0,001}Ti_{0,9}Sn_{0,1}O_3$

It was found, that Polypfase solid solution of ferromagnetic $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ and ferroelectric $Ba_{0,999}Ce_{0,001}Ti_{0,9}Sn_{0,1}O_3$ had inhomogeneous composition and it semiconducting ferromagnetolectric. Ferroelectric Curie temperature is 470 K and that of ferromagnetic is 370 K. Magnetoresistance was found to be 10 % at 100 K and in the magnetic field 0,95 T.

1. Введение

Вещества, сочетающие в себе одновременно свойства сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков и ферромагнетиков или антиферромагнетиков, называются сегнетомангнетиками [1,2]. Они могут выполнять многие функции сегнетоэлектриков и высокочастотных ферромагнетиков, благодаря чему из них могут быть созданы многофункциональные элементы радиосхем. В сегнетомангнетиках диэлектрические, магнитные и другие свойства взаимосвязаны. На этой основе уже предложен ряд принципиально новых устройств, в которых электрическое поле используется для управления магнитными параметрами и, наоборот, магнитное – для управления электрическими параметрами. Из известных к настоящему времени около 70 сегнетомангнитных соединений половина имеет структуру перовскита. Магнитное упорядочение в манганитах со структурой перовскита создается за счет косвенного обменного взаимодействия. В соответствии с теорией Андерсона [1], косвенный обмен может иметь относительно большую величину даже при сильном разбавлении магнитных ионов. Подобная ситуация имеет место в твердых растворах двойных систем сегнетоэлектрик-ферромагнетик ($La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ - $PbTiO_3$, $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ - $BaTiO_3$), в которых магнитное упорядочение в сегнетоэлектрической матрице возникает при небольшой концентрации магнитных ионов. Исследование этих систем, проведенное в работах [3-5], показало, что при растворении ферромагнетика $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ в сегнетоэлектрической фазе и сегнетоэлектрика ($PbTiO_3$, $BaTiO_3$) в ферромагнетике $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ образуются твердые растворы, являющиеся одновременно сегнетоэлектриками и ферромагнетиками, хотя и с температурами Кюри значительно ниже комнатных. В работах [3-5] в качестве сегнетоэлектрического компонента был взят диэлектрик $BaTiO_3$ и электропроводность измерялась только при комнатной температуре. Однако известно, что частичное гетеровалентное замещение ионов бария или титана $BaTiO_3$ ионами других металлов приводит к повы-