

Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных образцов перовскитных феррокупратов $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La}$)

© А.И. Клындюк, Е.А. Чижова

Белорусский государственный технологический университет,
220050 Минск, Белоруссия

E-mail: kai@bstu.unibel.by

(Поступила в Редакцию 8 августа 2007 г.)

Изучены структура, термическое расширение и электрические свойства катиондефицитных феррокупратов $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La}$), являющихся полупроводниками p -типа. Величина коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) феррокупрата иттрия–бария уменьшается при образовании вакансий в его A -подрешетке (Y, Ba), а параметры элементарной ячейки практически не изменяются при образовании катионных вакансий в различных подрешетках (Y, Ba, Cu/Fe) его структуры. На основании результатов измерения термоэдс сделано предположение о том, что феррокупрат $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ представляет собой „нанокомпозит“, состоящий из нанодоменов фаз $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Недостаток лантана приводит к увеличению элементарной ячейки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ и практически не влияет на его КЛТР и электрические свойства. Образование катионных вакансий в протяженных $[\text{Ba}(\text{Cu, Fe})_2\text{O}_5]$ -блоках фазы $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ приводит к тетрагональному искажению ее кубической структуры, уменьшению КЛТР и увеличению электросопротивления образцов, причем последнее вызвано главным образом возрастанием энергии переноса носителей заряда в $(\text{Cu, Fe})\text{O}_2$ -слоях $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$.

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ „Кристаллические и молекулярные структуры“ (задание 33) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X03M-049, X06M-002).

PACS: 61.72.Yi, 65.40.De, 74.25.Fy

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуются слоистые перовскитные оксиды, представителями которых являются сверхпроводящие купраты $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Y}$, редкоземельный элемент) [1], магнеторезистивные манганиты $R\text{BaMn}_2\text{O}_{6-g}$ [2] и кобальтиты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [3], а также феррокупраты $R\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, в том числе феррокупрат иттрия–бария, впервые описанный в работе [4].

Структура тетрагонального феррокупрата $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ образована двойными $(\text{Cu, Fe})_2\text{O}_5$ -слоями соединенных вершинами пирамид CuO_5 и FeO_5 , ориентированных перпендикулярно оси c ; ионы Ba^{2+} расположены внутри двойных слоев, а ионы Y^{3+} — между ними. Удвоение перовскитной ячейки происходит вследствие упорядочения катионов Ba^{2+} и Y^{3+} вдоль оси c [4]. Из-за статистического распределения близких по размерам катионов La^{3+} и Ba^{3+} ($R_{\text{La}^{3+}} = 1.32 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ba}^{2+}} = 1.60 \text{ \AA}$ для КЧ = 12 [5]) по A -позициям феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ структура последнего является почти кубической [6,7] с параметром перовскитной ячейки $a_p = 3.9256(6)$ [6], $3.92330(5)$ [7], 3.924 \AA [8]; результаты нейтронографии указывают на то, что при низких температурах ($T = 15 \text{ K}$) ячейка $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ орторомбически искажена ($a > b \approx \sqrt{2}a_p$, $c \approx 2a_p$, $a = 5.5586(8)$, $b = 5.5550(9)$, $c = 7.8155(2) \text{ \AA}$) [7].

Слоистые феррокупраты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ представляют интерес в качестве материалов для химических катализаторов [9] или полупроводниковых сенсоров га-

зов [10,11], при этом улучшения каталитических или сенсорных свойств этих фаз можно добиться путем частичного гетеровалентного замещения катионов, входящих в их состав. Одним из способов регулирования свойств функциональных материалов на основе перовскитов является их самолегирование — направленное создание в них катионной нестехиометрии [12,13]. Способ базируется на способности перовскита (ABO_3) сохранять свою кристаллическую структуру при образовании до 5–10% катионных вакансий в его A - или B -подрешетке [12]. Преимущество данного способа заключается в том, что настройка свойств функциональных материалов производится без увеличения числа компонентов, входящих в их состав, т.е. без химического усложнения системы.

В настоящей работе исследовано влияние дефицита A - и B -катионов на кристаллическую структуру, термическое расширение и электрические свойства слоистых кислороддефицитных перовскитных феррокупратов иттрия–бария $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и лантана–бария $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы $R_{0.95}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$, $R\text{Ba}_{0.95}\text{CuFeO}_{5+\delta}$, $R\text{BaCu}_{0.95}\text{FeO}_{5+\delta}$, $R\text{BaCuFe}_{0.95}\text{O}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La}$) получали керамическим методом. Оксиды Y_2O_3 (Ит–ОВ), La_2O_3 (ХЧ), Fe_2O_3 (ОСЧ 9–2), CuO (ОСЧ 9–2) и карбонат BaCO_3 (Ч), взятые в необходимых молярных соотношениях, смешивали в

агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Полученные смеси прессовали в таблетки и отжигали на воздухе при 1173 К в течение 40 h. Для изучения термического расширения, электросопротивления и термоэдс из полученных порошков под давлением $(1-3) \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ прессовали таблетки диаметром 9 mm и толщиной 3–5 mm и бруски размером $5 \times 5 \times 30 \text{ mm}$, которые затем спекали на воздухе при 1273 К в течение 5–10 h.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 XRD ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Погрешность определения параметров элементарной ячейки феррокупратов составляла $\Delta a = \pm 0.004 \text{ \AA}$, $\Delta c = \pm 0.008 \text{ \AA}$. Инфракрасные спектры поглощения феррокупратов записывали в таблетированных смесях с KBr (ХЧ) на Фурье-спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот $300-1500 \text{ cm}^{-1}$. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Содержание в образцах избыточного кислорода δ определяли иодометрически с точностью $\Delta\delta = \pm 0.01$.

Термическое расширение спеченной керамики исследовали на кварцевом dilatометре собственной конструкции с вертикально расположенным кварцевым толкателем на воздухе в интервале температур $300-1100 \text{ K}$ в динамическом режиме со средней скоростью нагрева–охлаждения $3-5 \text{ K/min}$. Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) α образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ с погрешностью $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$.

Электросопротивление ρ керамики измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300-1100 \text{ K}$ в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3-5 \text{ K/min}$ ($\Delta\rho \leq 5\%$). Найденные экспериментально значения электросопротивления керамики ρ_P пересчитывали на нулевую пористость ($\rho_{P=0}$), используя соотношение $\rho_{P=0} = \rho_P \cdot (1 + P^{2/3}) / (1 + P^{2/3} + P)$ [14]. Пористость P спеченных образцов определяли по формуле $P = (d_{X\text{-ray}} - d_{\text{exp}}) / d_{\text{exp}}$, где $d_{X\text{-ray}}$ — рентгенографическая, а d_{exp} — кажущаяся плотность, определенная по массе и геометрическим размерам образцов. Коэффициент термоэдс S феррокупратов определяли относительно серебра на воздухе в интервале температур $300-1000 \text{ K}$ в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения $3-5 \text{ K/min}$ с погрешностью $\delta(S) \leq \pm 10\%$. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне $20-25 \text{ K}$. Значения энергий активации электропроводности E_A и термоэдс E_S образцов находили из линейных участков зависимостей соответственно $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ (коэффициент корреляции $R \geq 0.999$). Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 K в течение 15 min. Для измерения температур использовали хромель-алюмелевые термодпары.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек феррокупратов иттрия (лантана)–бария

Образец	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
YBaCuFeO _{5.04}	3.875	7.669	115.2
Y _{0.95} BaCuFeO _{4.97}	3.876	7.674	115.3
YBa _{0.95} CuFeO _{4.99}	3.875	7.666	115.1
YBaCu _{0.95} FeO _{4.99}	3.873	7.661	114.9
YBaCuFe _{0.95} O _{4.96}	3.874	7.666	115.1
LaBaCuFeO _{5.47}	3.924	—	60.42
La _{0.95} BaCuFeO _{5.43}	3.928	—	60.61
LaBa _{0.95} CuFeO _{5.45}	3.924	7.803	120.1
LaBaCu _{0.95} FeO _{5.44}	3.925	7.794	120.1
LaBaCuFe _{0.95} O _{5.42}	3.922	7.793	119.9

3. Результаты и их обсуждение

Синтезированный в работе феррокупрат иттрия–бария YBaCuFeO_{5.04} имел тетрагональную структуру (пр. гр. симм. $P4/mmm$, рис. 1, *a*) с параметрами ячейки $a = 3.875 \text{ \AA}$, $c = 7.669 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными: $a = 3.867$, $c = 7.656 \text{ \AA}$ [4], $a = 3.872$, $c = 7.681 \text{ \AA}$ [9], $a = 3.8740(2)$, $c = 7.6676(5) \text{ \AA}$ [15], $a = 3.878$, $c = 7.672 \text{ \AA}$ [16]. Образцы катиондефицитных феррокупратов иттрия–бария были однофазными и имели тетрагональную структуру, соответствующую структуре YBaCuFeO_{5+ δ} (рис. 1, *a*), с параметрами ячейки $a = 3.873-3.882 \text{ \AA}$ и $c = 7.661-7.674 \text{ \AA}$ (табл. 1), что в пределах погрешности совпадает с размерами элементарной ячейки фазы YBaCuFeO_{5.04}. Содержание кислорода в образцах по данным иодометрии изменялось с пределах $4.96 \leq (5 + \delta) \leq 4.99$, т.е. образование катионных вакансий в феррокупрате иттрия–бария сопровождалось образованием в нем вакансий по кислороду. Содержание Cu^{3+} в катиондефицитных образцах и YBaCuFeO_{5.04} было одинаковым ($[\text{Cu}^{3+}] = 8 \text{ at.}\%$).

Феррокупрат лантана–бария LaBaCuFeO_{5.47} имел кубическую структуру (пр. гр. симм. $Pm\bar{3}m$, рис. 1, *b*) с параметром ячейки $a = 3.924 \text{ \AA}$, что согласуется с данными [6–8]. Катиондефицитные образцы феррокупрата лантана–бария после отжига при 1273 К были однофазными и имели структуру перовскита. Содержание кислорода в этих образцах было близко к таковому для базовой фазы (табл. 1), из чего следует, что образование катионных вакансий в феррокупрате лантана–бария сопровождается увеличением степени окисления меди (от +2.94 для LaBaCuFeO_{5.47} до $\approx +3.00$ для остальных образцов). Феррокупрат La_{0.95}BaCuFeO_{5.43}, как и фаза LaBaCuFeO_{5.47}, был кубическим (рис. 1, *b*), причем образование катионных вакансий в слоях LaO₈ приводило к закономерному увеличению размера перовскитной ячейки a (табл. 1).

Образование катионных вакансий в $[\text{Ba}(\text{Cu},\text{Fe})_2\text{O}_5]$ -блоках феррокупрата LaBaCuFeO_{5+ δ} приводило к тетрагональному искажению его кубической структуры, на

Таблица 2. Значения КЛТР α и энергии активации электропроводности E_A катиондефицитных образцов феррокупрата иттрия-бария

Образец	$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$		T^*, K	E_A, eV		$T^\#, \text{K}$
	300 K– T^*	T^* –1100 K		300 K– $T^\#$	$T^\#$ –1100 K	
YBaCuFeO _{5+δ}		1.43	–	0.24		–
Y _{0.95} BaCuFeO _{5+δ}	0.96	1.51	525	0.19	0.44	440
YBa _{0.95} CuFeO _{5+δ}	0.96	1.33	525	0.16	0.65	380
YBaCu _{0.95} FeO _{5+δ}		1.35	–	0.16	0.47	385
YBaCuFe _{0.95} O _{5+δ}		1.45	–	0.34		–

что указывает усложнение вида дифрактограмм катиондефицитных образцов. Так, например, в диапазоне углов $2\theta = 46\text{--}47^\circ$ для этих образцов вместо синглета (200) кубической фазы наблюдается дублет (200) + (004), характерный для слоистых тетрагональных феррокупратов (рис. 1). Возрастание средней степени окисления меди привело к сжатию перовскитной ячейки образцов в направлении, перпендикулярном (Cu,Fe)O₂-слоям (табл. 1).

На ИК-спектрах поглощения иттрийсодержащих образцов (рис. 1, а) наблюдаются полосы поглощения

с экстремумами при 374–380 (ν_1), 577–580 (ν_2) и 652–654 cm^{-1} (ν_3), соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей металл-кислород в плоскости [Cu(Fe)O₂], а также валентным колебаниям апикального кислорода Cu–O–Fe-связей (ν_3) в структуре YBaCuFeO_{5+δ} [17]. Близость значений $\nu_1\text{--}\nu_3$ катиондефицитных образцов и фазы YBaCuFeO_{5+δ} позволяет заключить, что энергия металл-кислородных связей в слоистом феррокупрате иттрия-бария практически не изменяется при образовании катионных вакансий в его структуре.

ИК-спектры поглощения лантансодержащих образцов (рис. 1, б) содержат две выраженные полосы поглощения с экстремумами при 350–360 (ν_1) и 567–604 cm^{-1} (ν_2), отвечающие деформационным (ν_1) и валентным колебаниям (ν_2) связей (Cu,Fe)–O–(Cu,Fe) в их структуре [8,17]. ИК-спектры поглощения фаз LaBaCuFeO_{5.47} и La_{0.95}BaCuFeO_{5.43} практически совпадают, что подтверждает сделанный выше на основании данных РФА вывод о слабом влиянии дефектности подрешетки лантана на структуру феррокупрата лантана-бария. Положение максимума полосы поглощения ν_2 для остальных феррокупратов LaBa_{0.95}CuFeO_{5.45}, LaBaCu_{0.95}FeO_{5.44}, LaBaCuFe_{0.95}O_{5.42} по сравнению с фазой LaBaCuFeO_{5+δ} последовательно смещается в сторону меньших частот. На ИК-спектрах поглощения этих фаз появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом при 650 cm^{-1} (ν_3), интенсивность которой растет при уменьшении содержания кислорода в образцах. Другими словами, образование катионных вакансий в [Ba(Cu,Fe)₂O₅]-блоках LaBaCuFeO_{5+δ} приводит к искажению образующих эти блоки полиэдров BO_n (B = Cu, Fe; n = 5, 6), т.е. к сжатию этих полиэдров вдоль выделенного направления. Таким образом, результаты РФА и ИК-спектроскопии поглощения слоистых феррокупратов согласуются между собой и приводят к одним и тем же выводам.

Зависимости $\Delta I/I_0 = f(T)$ образцов YBaCu_{0.95}FeO_{5+δ}, YBaCuFe_{0.95}O_{5+δ} в интервале температур 310–1100 K были линейными, а величина их КЛТР была близка к КЛТР фазы YBaCuFeO_{5+δ} (табл. 2). КЛТР образцов Y_{0.95}BaCuFeO_{5+δ}, YBa_{0.95}CuFeO_{5+δ} при $T^* = 525$ K возрастал от $\approx 1.0 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ до $(1.3\text{--}1.5) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ (табл. 2). Уменьшение КЛТР феррокупрата иттрия-

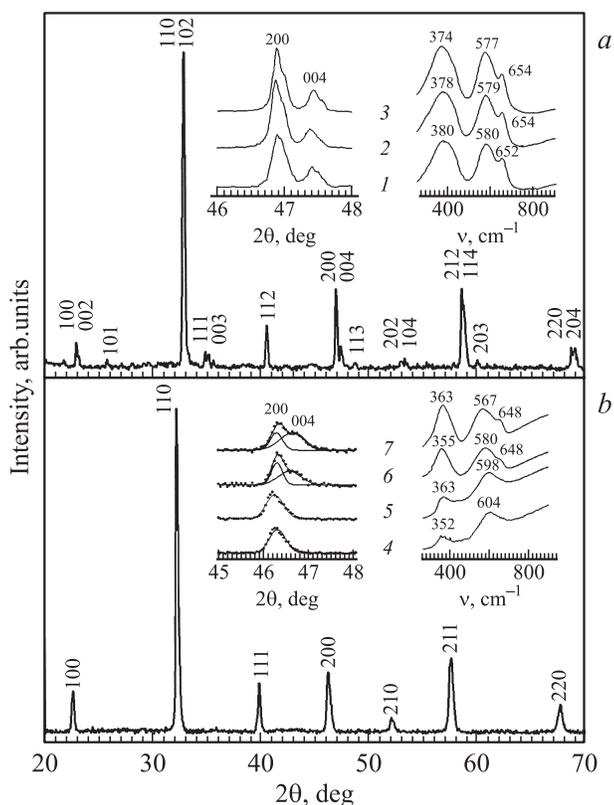


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы составов YBaCuFeO_{5.04} (а) и LaBaCuFeO_{5.47} (б). На вставках — рефлексы 200 и 004 и ИК-спектры поглощения для образцов YBaCuFeO_{5.04} (1), Y_{0.95}BaCuFeO_{4.97} (2), YBa_{0.95}CuFeO_{4.99} (3), LaBaCuFeO_{5.47} (4), La_{0.95}BaCuFeO_{5.43} (5), LaBa_{0.95}CuFeO_{5.45} (6), LaBaCu_{0.95}FeO_{5.44} (7).

Таблица 3. Значения КЛТР α и энергий активации процессов электропереноса E_A, E_S, E_m катиондефицитных образцов феррокупрата лантана-бария

Образец	$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$		T^*, K	E_A, eV	E_S, eV	E_m, eV
	300 K– T^*	T^* –1100 K				
LaBaCuFeO _{5+δ}	1.41	2.04	650	0.07	0.02	0.04
La _{0.95} BaCuFeO _{5+δ}	1.26	2.09	725	0.11	0.03	0.08
LaBa _{0.95} CuFeO _{5+δ}	1.40	1.92	720	0.17	0.02	0.15
LaBaCu _{0.95} FeO _{5+δ}	1.10	1.81	685	0.16	0.03	0.13
LaBaCuFe _{0.95} O _{5+δ}	1.06	1.68	630	0.17	0.03	0.14

бария при образовании в нем вакансий иттрия, бария (А-позиции) согласуется с результатами работы [18], в которой было показано, что КЛТР перовскитного феррокобальтита лантана-стронция уменьшается при образовании катионных вакансий в его А-подрешетке.

На зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$ для феррокупратов лантана-бария наблюдалась аномалия в виде излома при $T^* = 630\text{--}725 \text{ K}$ (табл. 3), вызванная перестройкой их кислородной подрешетки, сопровождающейся выделением кислорода [8]. Величина T^* для В-дефицитных образцов (630–685 K) близка к T^* для LaBaCuFeO_{5+δ} (650 K), а для А-дефицитных смещена в сторону более высоких температур (720–725 K). Значения α для

феррокупратов при $T < T^*$ меньше, чем при $T > T^*$, поскольку при $T > T^*$ дополнительный вклад в расширение LaBaCuFeO_{5+δ} вносит образование кислородных вакансий в его структуре. Величины α для катиондефицитных феррокупратов лантана-бария были меньше, чем для LaBaCuFeO_{5+δ} (табл. 3), что сильнее выражено при $T < T^*$, и согласуется с данными [18], согласно которым образование катионных вакансий в структуре перовскита La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3–δ} приводит к уменьшению его КЛТР.

Все исследованные феррокупраты являлись полупроводниками р-типа (рис. 2), электросопротивление которых закономерно увеличивалось вследствие образования

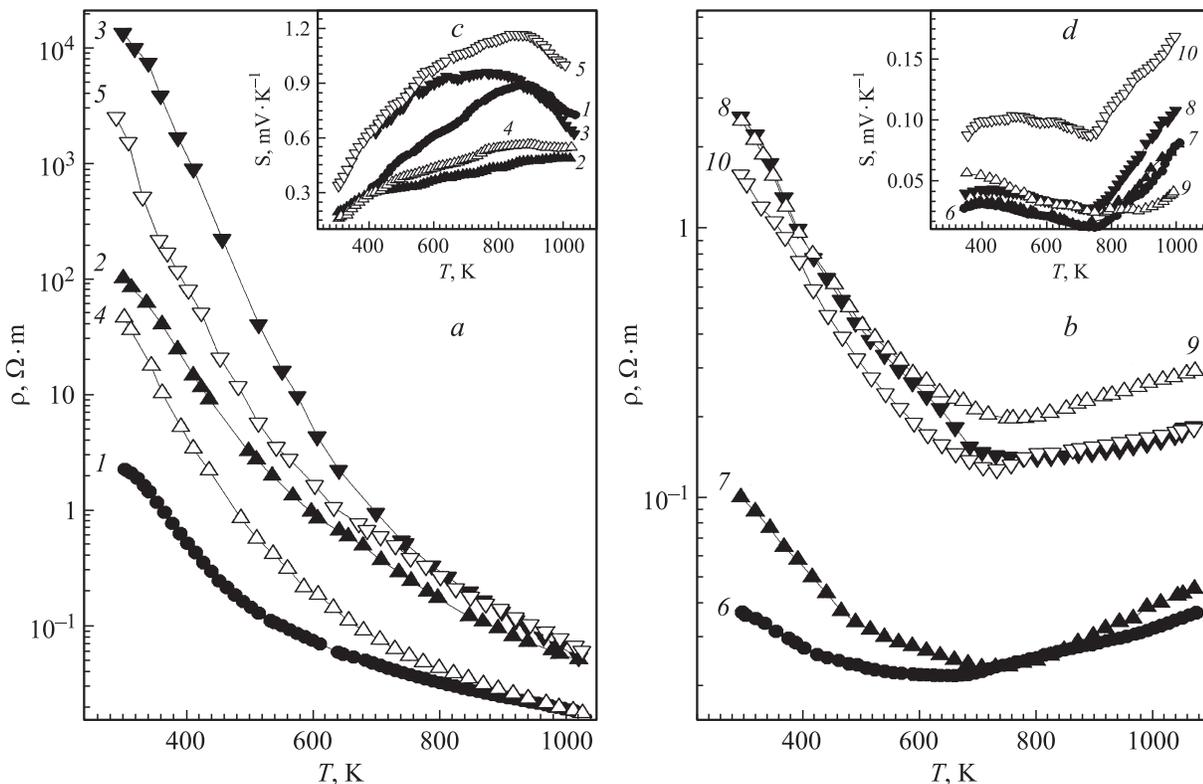


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления (а, б) и термоэда (с, д) керамики состава YBaCuFeO_{5+δ} (1), Y_{0.95}BaCuFeO_{5+δ} (2), YBa_{0.95}CuFeO_{5+δ} (3), YBaCu_{0.95}FeO_{5+δ} (4), YBaCuFe_{0.95}O_{5+δ} (5), LaBaCuFeO_{5+δ} (6), La_{0.95}BaCuFeO_{5+δ} (7), LaBa_{0.95}CuFeO_{5+δ} (8), LaBaCu_{0.95}FeO_{5+δ} (9), LaBaCuFe_{0.95}O_{5+δ} (10).

катионных вакансий (рис. 2, *a, b*). В случае феррокупратов лантана–бария характер электросопротивления изменялся от полупроводникового ($\partial\rho/\partial T < 0$) к металлическому ($\partial\rho/\partial T > 0$) (рис. 2, *b*), а коэффициент термоэдс S начинал резко увеличиваться вблизи 750 К (рис. 2, *d*), что объясняется термической диссоциацией этих фаз, на воздухе начинающейся при $T \approx 670$ К [8].

Величины кажущейся энергии активации электропроводности E_A феррокупратов иттрия–бария приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, образование катионных вакансий в структуре $YBaCuFeO_{5+\delta}$ приводит к росту E_A керамики (в 2–2.5 раза при $T^* < T$), т. е. перенос заряда в дефектных феррокупратах иттрия–бария протекает со значительными энергетическими затруднениями.

Варьирование катионного состава феррокупрата иттрия–бария оказывало сильное влияние как на величину его коэффициента термоэдс S , так и на вид зависимости $S = f(T)$ (рис. 2, *c*), при этом практически одинаковое или близкое влияние на термоэдс образцов оказывало образование вакансий в позициях иттрия и меди (образцы $Y_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$, $YBaCu_{0.95}FeO_{5+\delta}$), бария и железа (образцы $YBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$, $YBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$). Объяснить полученные результаты можно, предположив, что феррокупрат иттрия–бария $YBaCuFeO_{5+\delta}$ представляет собой „нанокомпозит“, состоящий из нанодоменов фаз $Y_2Cu_2O_5$ и $BaFeO_{3-\delta}$.

Величины электросопротивления фаз $La_{0.95}BaCuFeO_{5+\delta}$ и $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ были близки, особенно при повышенных температурах, тогда как значения ρ феррокупратов $LaBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$, $LaBaCu_{0.95}FeO_{5+\delta}$, $LaBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$ во всем исследованном интервале температур были значительно выше и близки друг к другу (рис. 2, *b*). Из полученных результатов следует, что наиболее сильное (и практически одинаковое) влияние на величину ρ слоистого феррокупрата лантана–бария оказывает образование катионных дефектов (вакансий) в проводящих $[Ba(Cu,Fe)_2O_5]$ -блоках. Значения коэффициента термоэдс феррокупратов лантана–бария, кроме $LaBaCuFe_{0.95}O_{5+\delta}$, во всем исследованном интервале температур были близки между собой (рис. 2, *d*). Относительно высокие величины S железodefицитного феррокупрата лантана–бария обусловлены, вероятно, наибольшей степенью дефектности его кислородной подрешетки (табл. 1).

Значения энергии активации электропроводности E_A катиондефицитных феррокупратов лантана–бария, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\rho/T) = f(1/T)$ ($T < 750$ К, $\delta \approx \text{const}$), приведены в табл. 3. Образование катионных вакансий в структуре феррокупрата лантана–бария приводит к росту E_A в 1.5–2.5 раза: от 0.07 eV для $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ до 0.17 eV для $LaBa_{0.95}CuFeO_{5+\delta}$. Значения энергии активации термоэдс (E_S) катиондефицитных феррокупратов лантана–бария составляли 0.02–0.03 eV, что близко к величине $E_S = 0.02$ eV базовой фазы $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ (табл. 3).

Описывая электротранспортные свойства слоистого феррокупрата лантана–бария в рамках модели поляронов малого радиуса (ПМП) [19], из результатов измерений электросопротивления и термоэдс можно определить параметры процессов переноса заряда: энергию возбуждения носителя заряда ПМП (E_S) и энергию активации переноса ПМП ($E_m = E_A - E_S$). Как видно из данных, приведенных в табл. 3, образование катионных дефектов (вакансий) в структуре $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ слабо влияет на величину энергии возбуждения носителей заряда, приводя к значительному (в 2–3 раза) увеличению энергии активации их переноса, наиболее выраженному для образцов с дефектами в проводящих $[Ba(Cu,Fe)_2O_5]$ -блоках структуры слоистого феррокупрата лантана–бария.

4. Заключение

В работе изучено влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистых феррокупратов иттрия–бария $YBaCuFeO_{5+\delta}$ и лантана–бария $LaBaCuFeO_{5+\delta}$. Установлено, что параметры элементарной ячейки фазы $YBaCuFeO_{5+\delta}$ практически не изменяются, величина КЛТР значительно уменьшается при образовании вакансий в А-подрешетке, а электросопротивление возрастает при образовании катионных вакансий в различных позициях ее структуры. Результаты измерения термоэдс указывают на то, что феррокупрат $YBaCuFeO_{5+\delta}$ наноструктурирован и состоит из нанодоменов купрата иттрия $Y_2Cu_2O_5$ и феррита бария $BaFeO_{3-\delta}$.

Найдено, что недостаток лантана в образцах приводит к увеличению размера элементарной ячейки $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ и слабо влияет на его термическое расширение и электрические свойства. Образование катионных вакансий в $[Ba(Cu,Fe)_2O_5]$ -блоках феррокупрата лантана–бария приводит к тетрагональному искажению его кубической структуры, уменьшению КЛТР образцов и увеличению их электросопротивления. Показано, что уменьшение проводимости образцов обусловлено увеличением энергии переноса носителей заряда в $(Cu,Fe)O_2$ -слоях феррокупрата лантана–бария $LaBaCuFeO_{5+\delta}$.

Список литературы

- [1] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Успехи химии **69**, 3 (2000).
- [2] И.О. Троянчук, С.В. Труханов, Г. Шимчак. Кристаллография **47**, 716 (2002).
- [3] S. Roy, I.S. Dubenko, M. Khan, E.M. Condon, J. Craig, N. Ali. Phys. Rev. B **71**, 024 419 (2005).
- [4] L. Er-Rakho, C. Michel, Ph. LaCorre, B. Raveau. J. Solid State Chem. **73**, 531 (1988).
- [5] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Cryst. B **25**, 946 (1969).
- [6] L. Er-Rakho, C. Michel, F. Studer, B. Raveau. J. Phys. Chem. Sol. **48**, 377 (1987).
- [7] H. Rando, 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] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. Неорган. материалы **42**, 611 (2006).
- [9] T. Rentschler. *Thermochim. Acta* **284**, 367 (1996).
- [10] A. Klyndziuk, G. Petrov, S. Kurhan, Ye. Chizhova, A. Chabatar, L. Kunitski, L. Bashkurov. *Chem. Sens.* **20** B (Suppl.), 854 (2004).
- [11] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, И.А. Таратын. Тр. БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. веществ. Минск. **XIII**, 54 (2005).
- [12] Т.Н. Кольцова, Г.Д. Нипан. *ЖНХ* **41**, 1944 (1996).
- [13] И.О. Троянчук. *ФТТ* **48**, 653 (2006).
- [14] A.K. Tripathi, H.B. Lal. *Mater. Res. Bull.* **15**, 233 (1980).
- [15] M.J. Ruiz-Aragon, E. Maron, U. Amador, J.L. Martinez, N.H. Andersen, H. Ehrenberg. *Phys. Rev. B* **58** II, 6291 (1998).
- [16] J. Linden, M. Kochi, K. Lehmus, T. Pietari, M. Karppinen, H. Yamauchi. *J. Solid State Chem.* **166**, 118 (2002).
- [17] Y.K. Atanassova, V.N. Popov, G.G. Bogachev, M.N. Iliev, C. Mitros, V. Psycharis, M. Pissas. *Phys. Rev. B* **47**, 15 201 (1993).
- [18] G.Ch. Kostogloudis, Ch. Ftikos. *Solid State. Ion.* **126**, 143 (1999).
- [19] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 368 с.