

# 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 ( $\text{Y, Ba}$ ), а параметры элементарной ячейки практически не изменяются при образовании катионных вакансий в различных подрешетках ( $\text{Y, Ba, Cu/Fe}$ ) 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  $\text{CuO}_5$  и  $\text{FeO}_5$ , ориентированных перпендикулярно оси  $c$ ; ионы  $\text{Ba}^{2+}$  расположены внутри двойных слоев, а ионы  $\text{Y}^{3+}$  — между ними. Удвоение перовскитной ячейки происходит вследствие упорядочения катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  вдоль оси  $c$  [4]. Из-за статистического распределения близких по размерам катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{3+}$  ( $R_{\text{La}^{3+}} = 1.32 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Ba}^{2+}} = 1.60 \text{ \AA}$  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],  $3.924 \text{ \AA}$  [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 ( $\text{ABO}_3$ ) 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Ит–ОВ),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ХЧ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ОСЧ 9–2),  $\text{CuO}$  (ОСЧ 9–2) и карбонат  $\text{BaCO}_3$  (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  $\delta$  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)  $\alpha$  образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$  с погрешностью  $\delta(\alpha) \leq \pm 5\%$ .

Электросопротивление  $\rho$  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  $\rho_P$  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  $d_{\text{exp}}$  — 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  $1073 \text{ K}$  в течение 15 min. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевые термопары.

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

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

### 3. Результаты и их обсуждение

Синтезированный в работе феррокупрат иттрия–бария YBaCuFeO<sub>5.04</sub> 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<sub>5+ $\delta$</sub>  (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<sub>5.04</sub>. 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  $\text{Cu}^{3+}$  в катиондефицитных образцах и YBaCuFeO<sub>5.04</sub> было одинаковым ( $[\text{Cu}^{3+}] = 8 \text{ at.}\%$ ).

Феррокупрат лантана–бария LaBaCuFeO<sub>5.47</sub> 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<sub>5.47</sub> до  $\approx +3.00$  для остальных образцов). Феррокупрат La<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>5.43</sub>, как и фаза LaBaCuFeO<sub>5.47</sub>, был кубическим (рис. 1, *b*), причем образование катионных вакансий в слоях LaO<sub>8</sub> 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<sub>5+ $\delta$</sub>  приводило к тетрагональному искажению его кубической структуры, на

**Таблица 2.** Значения КЛТР  $\alpha$  и энергии активации электропроводности  $E_A$  катиондефицитных образцов феррокупрата иттрия-бария

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

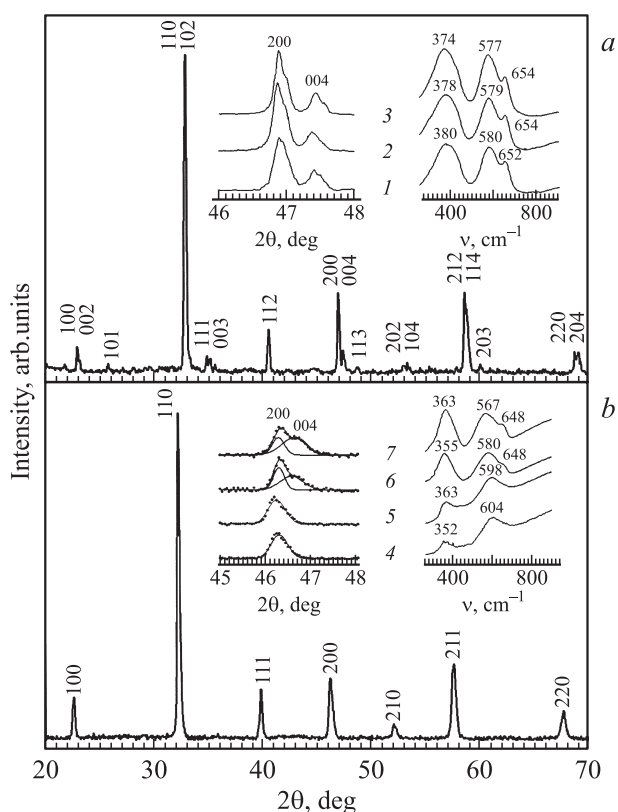
что указывает усложнение вида дифрактограмм катиондефицитных образцов. Так, например, в диапазоне углов  $2\theta = 46\text{--}47^\circ$  для этих образцов вместо синглета (200) кубической фазы наблюдается дублет (200) + (004), характерный для слоистых тетрагональных феррокупратов (рис. 1). Возрастание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

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

с экстремумами при 374–380 ( $\nu_1$ ), 577–580 ( $\nu_2$ ) и 652–654  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), соответствующие валентным ( $\nu_2$ ) и деформационным ( $\nu_1$ ) колебаниям связей металл-кислород в плоскости [Cu(Fe)O<sub>2</sub>], а также валентным колебаниям апикального кислорода Cu–O–Fe-связей ( $\nu_3$ ) в структуре YBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  [17]. Близость значений  $\nu_1\text{--}\nu_3$  катиондефицитных образцов и фазы YBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  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, *b*) содержат две выраженные полосы поглощения с экстремумами при 350–360 ( $\nu_1$ ) и 567–604  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ), отвечающие деформационным ( $\nu_1$ ) и валентным колебаниям ( $\nu_2$ ) связей (Cu,Fe)–O–(Cu,Fe) в их структуре [8,17]. ИК-спектры поглощения фаз LaBaCuFeO<sub>5.47</sub> и La<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>5.43</sub> 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  $\nu_2$  для остальных феррокупратов LaBa<sub>0.95</sub>CuFeO<sub>5.45</sub>, LaBaCu<sub>0.95</sub>FeO<sub>5.44</sub>, LaBaCuFe<sub>0.95</sub>O<sub>5.42</sub> по сравнению с фазой LaBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  последовательно смещается в сторону меньших частот. На ИК-спектрах поглощения этих фаз появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом при 650  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), интенсивность которой растет при уменьшении содержания кислорода в образцах. Другими словами, образование катионных вакансий в [Ba(Cu,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]-блоках LaBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  приводит к искажению образующих эти блоки полиэдров BO<sub>*n*</sub> (*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<sub>0.95</sub>FeO<sub>5+ $\delta$</sub> , YBaCuFe<sub>0.95</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  в интервале температур 310–1100 K были линейными, а величина их КЛТР была близка к КЛТР фазы YBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (табл. 2). КЛТР образцов Y<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub> , YBa<sub>0.95</sub>CuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  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<sub>5.04</sub> (*a*) и LaBaCuFeO<sub>5.47</sub> (*b*). На вставках — рефлексы 200 и 004 и ИК-спектры поглощения для образцов YBaCuFeO<sub>5.04</sub> (1), Y<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>4.97</sub> (2), YBa<sub>0.95</sub>CuFeO<sub>4.99</sub> (3), LaBaCuFeO<sub>5.47</sub> (4), La<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>5.43</sub> (5), LaBa<sub>0.95</sub>CuFeO<sub>5.45</sub> (6), LaBaCu<sub>0.95</sub>FeO<sub>5.44</sub> (7).

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

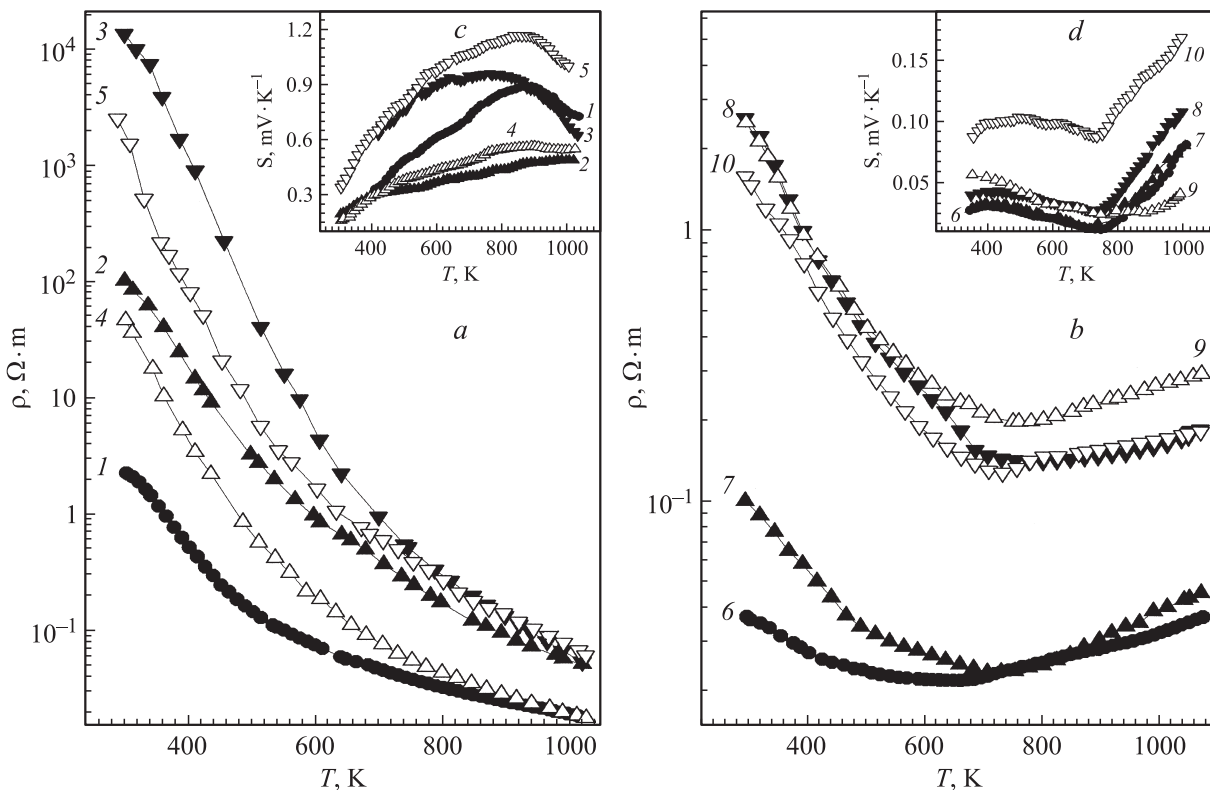
Образец	$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$		$T^*, \text{K}$	$E_A, \text{eV}$	$E_S, \text{eV}$	$E_m, \text{eV}$
	300 K– $T^*$	$T^*$ –1100 K				
LaBaCuFeO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	1.41	2.04	650	0.07	0.02	0.04
La <sub>0.95</sub> BaCuFeO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	1.26	2.09	725	0.11	0.03	0.08
LaBa <sub>0.95</sub> CuFeO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	1.40	1.92	720	0.17	0.02	0.15
LaBaCu <sub>0.95</sub> FeO <sub>5+<math>\delta</math></sub>	1.10	1.81	685	0.16	0.03	0.13
LaBaCuFe <sub>0.95</sub> O <sub>5+<math>\delta</math></sub>	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<sub>5+ $\delta$</sub>  (650 K), а для А-дефицитных смещена в сторону более высоких температур (720–725 K). Значения  $\alpha$  для

феррокупратов при  $T < T^*$  меньше, чем при  $T > T^*$ , поскольку при  $T > T^*$  дополнительный вклад в расширение LaBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  вносит образование кислородных вакансий в его структуре. Величины  $\alpha$  для катиондефицитных феррокупратов лантана-бария были меньше, чем для LaBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (табл. 3), что сильнее выражено при  $T < T^*$ , и согласуется с данными [18], согласно которым образование катионных вакансий в структуре перовскита La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3– $\delta$</sub>  приводит к уменьшению его КЛТР.

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



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления (*a, b*) и термоэда (*c, d*) керамики состава YBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (1), Y<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (2), YBa<sub>0.95</sub>CuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (3), YBaCu<sub>0.95</sub>FeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (4), YBaCuFe<sub>0.95</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  (5), LaBaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (6), La<sub>0.95</sub>BaCuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (7), LaBa<sub>0.95</sub>CuFeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (8), LaBaCu<sub>0.95</sub>FeO<sub>5+ $\delta$</sub>  (9), LaBaCuFe<sub>0.95</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  (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 нанообластей 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  $\rho$  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  $\rho$  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 нанообластей 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.