

УДК 541.135.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КУПРАТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М.С. Калужских, С.Н. Саввин, Г.Н. Мазо, Н.В. Алов*

*(кафедра неорганической химии, *кафедра аналитической химии; e-mail: mazo@inorg.chem.msu.ru)*

Керамическим методом синтезированы сложные купраты состава $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{2,5-d}$ со структурой искаженного перовскита и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$ ($x = 0,15; 0,6; 1,0$) со структурой типа K_2NiF_4 . Методом рентгенофазового анализа доказана индивидуальность синтезированных фаз. Поверхность прессованных таблеток купратов исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Показано, что при расчете катионного состава по данным РФЭС необходимо учитывать сечение фотоионизации и среднюю длину свободного пробега фотоэлектронов. Обнаружено, что в результате поверхностной сегрегации поверхность всех исследованных образцов обогащена стронцием. Установлено, что содержание стронция в поверхностном слое лишь в незначительной степени зависит от объемного состава купратов.

В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются оксидные материалы с высокой смешанной (электронной и ионной) проводимостью, поскольку они перспективны для использования в качестве катодов высокотемпературных топливных элементов, материалов кислородных насосов, датчиков концентрации кислорода различного назначения, а также в качестве электрокаталитически активных мембран с селективной проницаемостью по кислороду.

В сложных оксидах с перовскитной структурой кислород-ионная проводимость обусловлена присутствием вакансий в анионной подрешетке, количество которых можно направленно изменять, варьируя концентрацию допирующего агента в катионной подрешетке, а также парциальное давление кислорода и температуру. При этом для образца фиксированного катионного состава изменение дефектности по кислороду сопровождается соответствующим изменением зарядового состояния иона переходного элемента, что в свою очередь приводит к изменению концентрации основных носителей заряда и, следовательно, абсолютной величины проводимости материала. В работах [1, 2] показано, что материалы на основе купратов со структурой искаженного перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2,5-\delta}$ ($0,15 < x < 0,3$) обладают высокой электропроводностью (преимущественно p -типа), а вследствие высокой концентрации и подвижности вакансий в анионной подрешетке поляризационное сопротивление катодов на основе таких фаз достаточно мало по абсолютной величине [3].

Структура купратов состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ является также анион-дефицитной (структура типа K_2NiF_4 , в которой перовскитные слои чередуются со слоями типа NaCl). Установлено, что при малом содержании стронция ($x = 0,15; 0,30$) эти фазы проявляют металлический тип проводимости [4]. Однако при значительном увеличении содержания стронция количество анионных вакансий возрастает, что, учитывая высокую подвижность кислорода в этой структуре [5], позволяет ожидать высокую обратимость электрода на основе этой фазы по кислороду. Следует отметить, что важным критерием для катодных материалов является также их каталитическая активность в реакциях восстановления кислорода. Таким образом, исследование состава поверхностных слоев сложных купратов является весьма актуальной задачей, для ее решения можно использовать метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который позволяет изучать состав поверхности по глубине с шагом 0,5–1,0 нм [6, 7].

Целью настоящей работы являлся синтез сложных купратов состава $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{2,5-\delta}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0,15; 0,6; 1,0$) и исследование катионного состава поверхности полученных образцов методом РФЭС.

Экспериментальная часть

Для получения сложных купратов лантана-стронция использовали керамический метод. В качестве исходных веществ брали La_2O_3 и SrCO_3 ("ч.д.а."); CuO получали разложением малахита при температуре 300°C. Перед взятием навесок La_2O_3 прокаливали

Таблица 1

Условия синтеза купратов

Состав образца	Режим отжига
La _{1,85} Sr _{0,15} CuO _{4-δ}	1273 К, 20 ч, остывание с печью
La _{0,85} Sr _{0,15} CuO _{2,5-δ}	
La _{1,4} Sr _{0,6} CuO _{4-δ}	1393 К, 15 ч, закалка до комнатной температуры
LaSrCuO _{4-δ}	1473 К, 7 ч, закалка до комнатной температуры

Таблица 2

Значения параметров элементарной ячейки синтезированных купратов

Состав образца	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки	
		a, b, Å	c, Å
La _{1,85} Sr _{0,15} CuO _{4-δ}	I4/mmm	3,7801(8)	13,228(4)
La _{1,4} Sr _{0,6} CuO _{4-δ}	I4/mmm	3,7722(7)	13,189(3)
LaSrCuO _{4-δ}	I4/mmm	3,7602(2)	13,005(1)
La _{0,85} Sr _{0,15} CuO _{2,5-δ}	P4/mbm	10,861(3)	3,8584(7)

при температуре 900°C, а SrCO₃ – при 400°C. Условия синтеза приведены в табл. 1.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. Анализ проводили в камере-монохроматоре Гинье де Вольфа (излучение CuK_α) с использованием в качестве внутреннего стандарта германия. Из полученных порошков были спрессованы по 2 таблетки каждого купрата (при усилении ~4 т/см²), которые затем подвергали термической обработке при 600°C в течение 20 ч. Эти таблетки использовали для проведения анализа поверхности методом РФЭС.

Анализ поверхности проводили на электронном спектрометре LHS-10 производства фирмы "Leybold" (Германия). РФЭ-спектры измеряли при давлении в камере анализатора 10⁻⁷ Па. Для возбуждения РФЭ-спектров использовали MgK_α-излучение

с энергией фотона 1253,6 эВ и шириной линии ~0,7 эВ. Для разложения эмиттированных электронов по энергиям использовался полусферический анализатор энергий (ПСА). Калибровку энергоанализатора проводили по линии Au 4f_{1/2} с E_{св} = 83,9 эВ, инструментальное разрешение для которой составляет 0,9 эВ. Точность измерения E_{св} составляет ~0,1 эВ. В качестве детектора-усилителя сигнала был использован электронный умножитель "EMI" (Великобритания), обеспечивающий интенсивность усиленного сигнала 10⁴–10⁵ имп/с. По полученным спектрам были определены значения интенсивностей линий меди, стронция и лантана и вычислен катионный состав поверхности. Интерпретацию РФЭ-спектров проводили, основываясь на изменениях интенсивности и формы пиков и величин энергий связи.

Результаты и их обсуждение

Исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа позволило подтвердить отсутствие в них примесей: все линии на рентгенограммах соединений La_{2-x}Sr_xCuO_{4-δ} (x = 0,15; 0,6; 1,0) и La_{0,85}Sr_{0,15}CuO_{2,5-δ} были проиндексированы в тетрагональной сингонии. Рассчитанные по результатам индексирования параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2.

При проведении анализа поверхности методом РФЭС из полученных спектров были определены кинетические энергии фотоэлектронов. Вычисленные по закону фотоэффекта энергии связи

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} + \varphi, \quad (1)$$

где E_{кин} – кинетическая энергия фотоэлектрона, E_{св} – энергия связи электрона, hν – энергия фотонов MgK_α-излучения, φ – работа по выходу фотоэлектрона (в эксперименте приравнивается к 0), соответствовали линиям меди, стронция и лантана. Пики, отвечающие La 3d_{5/2}-, Sr 3d-, Cu 2p_{3/2}- и O 1s-уровням, имеют близкие спектральные характеристики и различаются в первую очередь интенсивностью (табл. 3).

Таким образом, поверхности всех образцов содержат катионы Cu, La и Sr, т.е. на качественном уровне отличия от объемного состава не обнаруживаются. Для количественного определения катионного состава поверхности исследованных соединений использовали интенсивности линий, отвечающих основным уровням La 3d_{5/2}, Sr 3d и Cu 2p_{3/2}. Следует отметить, что разность энергий фотоэлектронных линий достаточно велика, и расчет по упрощенной формуле:

Т а б л и ц а 3

Энергии связи для измеренных пиков в РФЭ-спектре и соответствующие им линии

Cu						
$E_{св}, \text{эВ}$	1070	954	934	124	78	
Линия	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p	
Sr						
$E_{св}, \text{эВ}$	358	280	260	134	37	
Линия	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d	4s	
La						
$E_{св}, \text{эВ}$	851	834	274	210	195	102
Линия	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i}{\sigma_i} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

учитывающей только сечение фотоионизации (σ), не совсем корректен, поэтому при вычислении содержания каждого из катионов мы учитывали не только сечение фотоионизации, но и среднюю длину свободного пробега электрона (Λ) по формуле:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i^* \sqrt{E_i}}{\sigma_i} / \sum_{i=1}^m \frac{I_i^* \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $n_i / \sum_{i=1}^m n_i$ – элементное содержание i -го катиона, E_i – кинетическая энергия i -го катиона ($\Lambda \sim \sqrt{E_i}$), I_i – интенсивность пика i -го катиона, m – количество катионов (в данном случае $m = 3$) [6]. Значения се-

чений фотоионизации составили 26,5 (La 3d_{5/2}), 5,29 (Sr 3d), 15,9 (Cu 2p_{3/2}). Результаты расчета приведены в табл. 4.

Интересно было сравнить состав поверхности и объемный состав полученных образцов. Присутствие в составе исследуемых соединений щелочноземельного и редкоземельного элементов обуславливает химическую активность этих сложных оксидов по отношению к воде и оксиду углерода (IV). Вследствие этого поверхность образцов в обычных условиях может содержать либо адсорбированные, либо хемосорбированные молекулы воды и углекислого газа, а также химические соединения, например, карбонаты и/или гидрокарбонаты [8]. В табл. 5 приведены результаты определения катионного состава в синтезированных купратах методами рентгеноспектрального

Т а б л и ц а 4

Результаты определения катионного состава поверхности

Состав образца	Катионный состав (с учетом σ)			Катионный состав поверхности (с учетом σ и Λ)		
	n (La) %	n (Sr) %	n (Cu) %	n (La) %	n (Sr) %	n (Cu) %
La _{0,85} Sr _{0,15} CuO _{2,5-δ}	21,9	51,3	26,8	17,0	64,9	18,1
LaSrCuO _{4-δ}	12,1	60,9	27,0	9,0	73,5	17,5
La _{1,4} Sr _{0,6} CuO _{4-δ}	32,4	48,7	18,9	25,2	61,9	12,9
La _{1,85} Sr _{0,15} CuO _{4-δ}	23,1	49,5	27,4	18,0	63,2	18,8

Т а б л и ц а 5

Средняя степень окисления меди (Z_{Cu}) и катионный состав синтезированных образцов

Номинальный состав образца	Z_{Cu}	Содержание элемента*, ат. %		
		La	Sr	Cu
$La_{0,85}Sr_{0,15}CuO_{2,49}$	2,13±0,02	18,7±0,3 (18,9)	3,5±0,6 (3,4)	22,1±0,4 (22,3)
$La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_{3,99}$	2,13±0,03	26,6±0,4 (26,5)	2,2±0,5 (2,2)	14,5±0,4 (14,3)
$La_{1,4}Sr_{0,6}CuO_{3,81}$	2,22±0,02	20,5±0,6 (20,6)	8,6±0,3 (8,8)	14,8±0,4 (14,7)
$LaSrCuO_{3,61}$	2,22±0,02	15,1±0,8 (15,1)	14,9±0,4 (15,1)	14,8±0,5 (15,1)

* В скобках приведено теоретическое содержание определяемого элемента в образце данного состава

микроанализа и иодометрии. В пределах экспериментальной погрешности содержание катионов во всех образцах соответствует их брутто-составу.

Из анализа полученных результатов (табл. 4, 5) следует, что на поверхности происходит сегрегация стронция, причем его количество лишь незначительно зависит от начального состава (состава в объеме). Поверхность купратов обладает высокой реакционной

способностью. По этой причине происходит избирательная сегрегация стронция на поверхность, которая приводит к понижению поверхностной свободной энергии. Следует отметить, что обогащение поверхности образцов стронцием отмечалось и в ряде других работ, посвященных исследованию методом РФЭС сложных оксидов 3d-элементов, содержащих в своем составе щелочноземельные элементы [9–11].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32715а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu H.-C., Fung K.-Z. // Mater. Res. Bull. 2003. **38**. P. 231.
2. Мазо Г.Н., Саввин С.Н., Мычка Е.В., Добровольский Ю.А., Леонова Л.С. // Электрохимия. 2005. **41**. С.516.
3. Yu H.-C., Fung K.-Z. // J. Power Sources. 2004. **133**. P. 162.
4. Hong D.J.L., Smyth D.M. // J. Solid State Chem. 1993. **102**. P. 250.
5. Opila E.J., Tuller H.L., Wuensch B.J., Maier J. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. **76**. P. 2363.
6. Методы анализа поверхности / Под ред. А.М. Зандерны. М., 1979.
7. Алов Н.В. // ЖАХ. 2005. **60**. С. 331.
8. Кудряшов И.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
9. Мазо Г.Н., Алов Н.В., Кудряшов И.А. // Перспективные материалы. 2001. № 5. С. 16.
10. Liu H.-X., Cocke D.L., Naugle D.G., Pandey R.K. // Solid State Ionics. 1989. **32-33**. P. 1125.
11. Gunasekaran N., Saddawi S., Carberry J.J. // J. Catal. 1996. **159**. P. 107.

Поступила в редакцию 26.12.05

DETERMINATION OF THE SURFACE COMPOSITION IN PEROVSKITE-LIKE CUPRATES BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

M.S. Kaluzhskikh, S.N. Savvin, G.N. Mazo, N.V. Alov

(Division of Analytical Chemistry, Division of Inorganic Chemistry)

Complex cuprates with anion-deficient perovskite-like ($La_{0,85}Sr_{0,15}CuO_{2,5-d}$) and layered K_2NiF_4 -like ($La_{2-x}Sr_xCuO_{4-d}$, $x=0.15; 0.6; 1.0$) crystal have been prepared by solid-state route. XRD analysis showed that single-phase samples were obtained. Surface composition of the samples was determined using XPS. It was found, that both cross-section of the photoionization and an average length of the photoelectron free path should be taken into account when calculating surface composition. The surface was shown to be enriched by Sr, regardless of the bulk composition of the samples.