

УДК 549.5+546.64'4'42+548.32

А. Пилипенко, асп., pylypenko.anastasi@gmail.com,
І. Фесич, канд. хім. наук,
С. Неділько, д-р хім. наук,
О. Дзязько, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Зразки складу $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) синтезовано золь-гель методом. Фазовий склад твердих розчинів визначено методом рентгенівської порошкової дифракції. Індексуюння рентгенограм, знаходження просторової групи та кристалографічних параметрів проведено за допомогою програм INDEX та X-Ray. Для зразків досліджено оптичні спектри дифузного відбиття та температурні зміни питомого електричного опору. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначено йодометричним титруванням.

Ключові слова: золь-гель синтез, складні оксиди, спектри дифузного відбиття, електрична провідність.

Вступ. Складні оксиди на основі купруму мають дуже різноманітні та унікальні властивості завдяки чому відіграють важливу роль у розвитку сучасних науки та техніки. Відомо велику кількість складнооксидних систем, однак з моменту відкриття надпровідності в системі La-Ba-Cu-O [1] з'явився великий науковий інтерес до подальших досліджень в цій системі. Для застосування складнооксидних матеріалів у практичних цілях, їх полікристалічні порошки повинні бути однорідними, мати контрольовані розміри зерен і не містити сторонніх домішок. При синтезі полікристалічних матеріалів в системі Ln-Ba-Cu-O (де Ln – рідкоземельні елементи та Y) найбільш часто використовуються наступні методи: твердофазний синтез, золь-гель технологія, випарювання розчинника, співсаджання, сушка з розпиленням, крихімічний та аерозольний піроліз [2–8]. Враховуючи простоту та економічність, серед перерахованих методів синтезу складних оксидів найкраще відповідає представленим вимогам золь-гель метод. Вчені намагаються знайти умови, при яких можливо буде отримати матеріали з наперед заданими властивостями. Так, наприклад, в роботі [2] на основі експериментальних даних було висловлено припущення, що для синтезу нових надпровідників в системі YBaCuO , необхідно одержати сполуки, в яких число атомів (Ba + Y) дорівнює кількості атомів Cu і в якому число атомів Y може бути зменшено за умови, що вищевказана сума зберігається. Це робить можливим досягнення високих значень температури переходу у надпровідний стан для сполук з атомами в стехіометричних співвідношеннях: Y123, Y156, Y358, Y3-8-11, Y5-8-13, Y7-11-18, Y13-20-33. Таким чином, синтез та дослідження твердих розчинів ряду $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) дає можливість експериментально прослідкувати вплив зміни мольного співвідношення La/Ba на фізико-хімічні властивості складних купритів лантану з перовскітною структурою типу $(\text{ABO}_3)_n$, де $n = 7$. Створення у системі дефіциту по катіону А повинно призводити до додаткового зарядового розупорядкування, що, в свою чергу, створюватиме передумови для контрольованого варіювання електрофізичних властивостей складних купратів.

Матеріали та методи. Зразки були синтезовані золь-гель методом, суть якого полягала в отриманні прекурсору у вигляді органічного гелю для одержання оксидів з високим ступенем гомогенності. Розраховані стехіометричні кількості вихідних розчинів нітратів металів (кваліфікації ч.д.а.) зливали в скляграфітову чашку, а потім додавали цитратну кислоту (гелеутворювач). Розчин повільно випарювали при 373 К до утворення однорідної желеподібної маси, яку згодом зневоднювали при 573 К та піддавали ступінчастому нагріванню до 1073–1173 К зі швидкістю 100 К/год, щоб уникнути ініціювання ланцюгової реакції розкладу шихти. Твердий залишок перетирали в агатовій ступці, пресували у таблетки та витримували послідовно на повітрі (100 год при 1073 К) та в атмосфері кисню (24 год при 1073 К). Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток

одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Індексуюння рентгенограм, визначення просторової групи (пр. гр.) та кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Спектри дифузного відбиття в діапазоні 200–800 нм реєструвалися на спектрофотометрі UV/VIS Varian Cary 5000, використовуючи оксид магнію як стандарт відбиття. Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $d = 15$ мм та товщиною 2,0–2,5 мм, вимірювався чотириох-контактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 К. За допомогою йодометричного титрування визначено вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму.

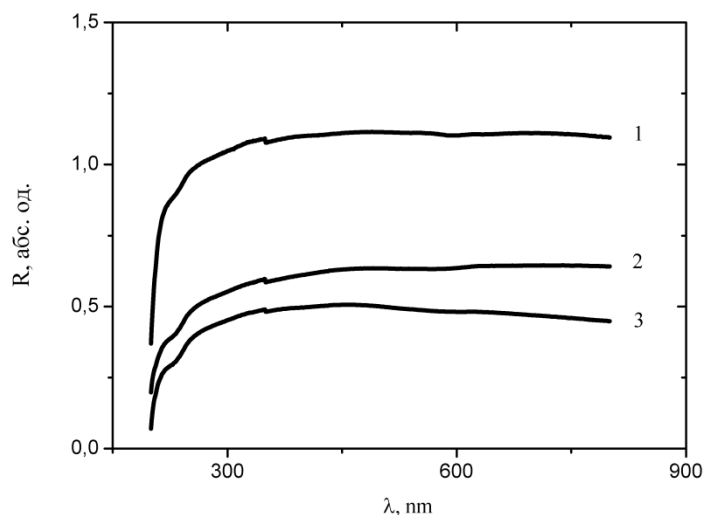
Результати та обговорення. За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) після 100 год. прожарювання при 1073 К утворюються тверді розчини складу $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) з тетрагональною структурою та параметрами кристалічної ґратки, наведеними в табл. 1. Окрім рефлексів, що відповідають основній фазі, було зафіксовано піки, які можна віднести до домішкового $\text{BaCuO}_{2+\delta}$. Слід зауважити, що інтенсивності відбиттів купрату барію приблизно в 50 разів менші, ніж інтенсивності відбиттів складного купрату. Тому така кількість домішки не повинна суттєво впливати на стехіометричний склад купратів та їх властивості.

Для сполуки $\text{LaBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_{13,26(2)}$ було проведено повнопрофільний рентгенівський аналіз за методом Рітвельда та уточнено параметри елементарної комірки. Як структурна модель була використана перовскітоподібна фаза $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{6,76}$ (пр. гр. $P4/mmm$). Результати розрахунків показали, що кристалічна структура нестехіометричного складного оксиду відноситься до пр. гр. $P4/mmm$ та має наступні параметри: $a = b = 0,39185(4)$ нм; $c = 1,17385(2)$ нм; $V = 0,18024(5)$ нм³ ($R_{\text{Bragg}} = 5,0\%$; $R_f = 4,91\%$).

Як видно із рис. 1, значення величини коефіцієнту відбиття (R) по мірі збільшення кількості вакансій зростає. З іншого боку, для сполуки з $x = 2$ за результатами електронно-мікроскопічних досліджень зафіксовано найменше значення розміру зерна (1,26 мкм). При зменшенні x спостерігається зростання розміру кристалітів (табл. 1). Слід також відмітити наявність обернено пропорційної залежності між величиною зерна та відбивною здатністю поверхні складних купратів, що узгоджується з результатами, одержаними в [9]. Смуга близько 600 нм, яку можна помітити на всіх залежностях, обумовлена d-d-переходом Cu^{2+} в октаедричній координації.

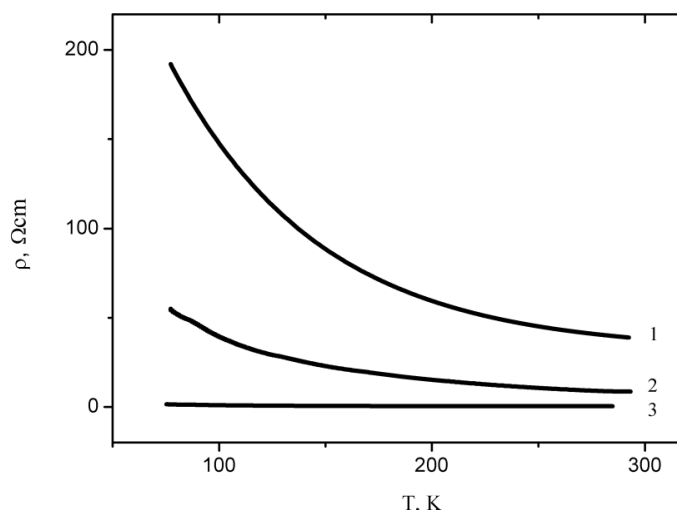
Таблиця 1. Кристалографічні параметри та розміри кристалітів складних оксидів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Сполука	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки			d, мкм
		a, нм	c, нм	V, нм ³	
$\text{LaBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$	<i>P4/mmm</i>	0,3918(1)	1,1740(3)	0,1802(6)	1,26
$\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$	<i>P4/mmm</i>	0,3917(1)	1,1777(5)	0,1806(2)	1,36
$\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$	<i>P4/mmm</i>	0,3914(1)	1,1711(5)	0,1814(2)	2,10

Рис. 1. Оптичний спектр дифузного відбиття купратів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ (1 – ($x = 2$); 2 – ($x = 1$) та 3 – ($x = 0$)).

Вивчення температурної зміни питомого електричного опору для складних оксидів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) показало, що зразок $\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_{14,15}$ має металічний характер провідності. Його опір з температурою змінюється несуттєво. Інші склади демонструють напівпровідниковий характер провідності з невеликою активаційною складовою (енергії активації провідності наведено в табл. 2), а їхні опори при кімнатній темпе-

ратурі є в декілька разів більшими порівняно з купратом з $x = 1$. Це дало підстави припустити, що при даному значенні x створюються передумови для такого зарядового розупорядкування в катіонній та аніонній підгратках, в результаті якого, ймовірно, відбувається більш ефективне перекривання енергетичних зон і покращення провідних властивостей системи.

Рис. 2. Температурна залежність питомого електричного опору для полікристалічних зразків $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ (1 – ($x = 0$); 2 – ($x = 2$) та 3 – ($x = 1$))

Створення в структурі купратів певної концентрації катіонних вакансій може приводити до зміни середнього ступеня окиснення купруму або до утворення кисневих вакансій, або до того й іншого одночасно. З метою визначення зміни величини кислотної нестехіометрії в досліджуваних зразках було

проведено йодометричне титрування за методикою, описаною в роботі [10]. Розраховано величину кисневого індексу y , кількість нестехіометричного кисню δ та середній ступінь окиснення купруму Cu^{n+} . Результати розрахунків даних йодометричного титрування приведено у табл. 2.

Таблиця 2. Величина кисневого індексу (γ), кількість нестехіометричного кисню (δ), середній ступінь окиснення купруму (Cu^{n+}) та енергія активації провідності (E_a) купратів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Сполука	γ	δ	Cu^{n+}	E_a , meV
$\text{LaBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$	13,26(2)	0,76	2,22	5,6
$\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$	14,15(2)	0,65	2,19	3,5
$\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$	15,09(2)	0,59	2,17	6,0

Слід відмітити, що при збільшенні x спостерігається симбатна зміна δ та Cu^{n+} , тобто результати хімічного аналізу підтверджують дефектність досліджуваних купратів.

Список використаних джерел

1. Bednorz J.G., Müller K.A. Z. Phys. B Con. Mat., 1986, 64, 189–193.
2. Reddy E.S., Schmitz G. Supercond. Sci. Tech., 2002, 15, L21–24.
3. Lin Z. V., Gu G. D., Mahmoud A. S., Rassel G. Physica C, 2001, 349, 95–102.
4. Yamaguchi I., Manabe T., Sohma M., Tsuchiya T., Yamaguchi Y., Suzuki S., Kumagai T., Mizuta S. Physica C, 2002, 382, 269–275.
5. Youwen Xu., Kramer M. J., Dennis K.W., Wu H., O'Connor A., McCallum R.W., Malik S.K., Yelon W.B. Physica C, 2000, 333, 195–206.
6. Shimizu H., Tomimatsu T., Motoya K. Physica C, 2000, 341–348, 621–622.

7. Lin V, Huang V, Ho V. Physica C, 2000, 341–348, 625–626.
8. Tretyakov Yu. D., Goodilin E A. Russ. Chem. Rev., 2000, 69 (1), 1–34.
9. Катрунов К., Софронов Д., Старжинский Н. Науковий вісник КУЕІТУ, 2010, 28 (2), 3–7.
10. Катрунов К., Софронов Д., Старжинский Н. Науковий вісник КУЕІТУ, 2010, 28 (2), 3–7.
11. Фесич І.В., Дзязько О.Г., Неділько С.А., Голубцов В.А., Булачок А.С. Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія "Біологія, хімія", 2013, 26 (65), 3, 313–319.
12. Fesych I.V., Dzyazko O.H., Nediiko S.A., Holubtsov V.A., Bulachok A.S. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu im. V.I. Vernads'koho. Seriya "Biolihiya, khimiya", 2013, 26 (65), 3, 313–319 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 18.01.17

А. Пилипенко, асп., pylypenko.anastasi@gmail.com,
 І. Фесич, канд. хім. наук,
 С. Неділько, д-р. хім. наук,
 А. Дзязько, канд. хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Образцы состава $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) синтезировано золь-гель методом. Фазовый состав твердых растворов определено методом рентгеновской порошковой дифракции. Индексирование рентгенограмм, нахождение пространственной группы и кристаллографических параметров проведено с помощью программ INDEX и X-Ray. Для образцов исследовано оптические спектры диффузного отражения и температурные изменения удельного электрического сопротивления. Содержание нестехиометрического кислорода и среднюю степень окисления меди определено йодометрическим титрованием.

Ключевые слова: золь-гель синтез, сложные оксиды, спектры диффузного отражения, электрическая проводимость.

А. Pilipenko, PhD-Student, pylypenko.anastasi@gmail.com,
 I. Fesych, PhD,
 S. Nediiko, Dr. Sci.,
 A. Dzyazko, PhD,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SOL-GEL SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Complex oxide compounds with a composition of $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) have been obtained with sol-gel technique. The X-ray diffraction method was applied for characterization of the substituted complex cuprates and for calculation of parameters of their unit cell. Indexation of the spectra, estimation of the space group and crystallographic parameters were carried out using the INDEX and X-Ray programs. The calculation results showed that crystalline structure of the non-stoichiometric complex oxide is related to the space group of $P4/mmm$, the structure is characterized by following parameters: $a = b = 0.39185(4)$ nm; $c = 1.17385(2)$ nm; $V = 0.18024(5)$ nm³ ($R_{\text{Bragg}} = 5.0$ %; $R_f = 4.91$ %). Diffuse reflection spectra were obtained for the samples. The values of reflection coefficient were found to increase with a growth of vacancy amount. All spectra contain the stripe caused by d-d transition of Cu^{2+} in octahedral coordination. Decrease of the x value results in a growth of the crystallite size. It should also note an inversely dependence of the grain size and reflection ability of surface of the complex cuprates. The dependence of specific electric resistance of the samples on temperature has been investigated. It was shown that the cuprate with a composition of $\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_{14.15}$ is characterized by electronic conductivity in a wide temperature interval. Other samples demonstrate semi-conductive type of conductivity with small activation energy. The method of iodometric titration showed symbatically change of the amount of non-stoichiometric oxygen (δ) and average oxidation degree of copper (Cu^{n+}) with an increase of x . Thus, defects of the investigated cuprates are confirmed by iodometric titration.

Keywords: sol-gel synthesis, complex oxides, diffuse reflectance spectra of the electrical conductivity.