

А.С.Булачок, О.Г.Дзязько, І.В.Фесич, В.А.Голубцов, С.А.Неділько

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КУПРАТІВ БАРІЮ

Твердофазною взаємодією між нітратом барію та купрум (II) оксидом одержано зразки в потрійній системі Ва—Cu—O з різним мольним співвідношенням Ва:Cu. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) знайдено фазовий склад синтезованих оксидних композицій та проаналізовано еволюцію порошкових дифрактограм у залежності від часу термообробки. Встановлено, що утворення однофазних купратів відбувається при мольному співвідношенні Ва:Cu 1:1 та 2:3. Електричні властивості сполук у системі Ва—Cu—O досліджено методом імпедансної спектроскопії, а кисневий індекс визначено йодометричним титруванням.

ВСТУП. Відкриття явища високотемпературної надпровідності в кінці ХХ століття, як відмітив Абатіста [1], спонукало наукову спільноту направити свої зусилля на вивчення системи Ва—Cu—O. За останні 30 років накопичений значний експериментальний матеріал по даній системі. Зокрема, детально досліджено процеси фазоутворення в системі Ва—Cu—O з різним мольним співвідношенням Ва:Cu, побудовано фазові діаграми стійкості сполук, для однофазних зразків розраховано параметри елементарної комірки та визначено термодинамічні характеристики [2—6].

На сьогоднішній день змішані оксиди на основі лужно-земельних купратів використовують у мікроелектроніці, каталізі (для окислення CO) [7], очисних системах (адсорбція NO) [8], в енергетиці (системи генерування, збереження і передачі енергії на відстані), а завдяки надпровідним властивостям вони можуть знайти застосування у транспорті (потяги на магнітній подушці), фізиці елементарних частинок (надпровідні прискорювачі), гірничодобувній промисловості (магнітні сепаратори), медицині (надпровідні томографи) тощо [9, 10].

Купрат барію ВаCuO₂ (Ва:Cu = 1:1) є однією із домішкових фаз, які вдається зафіксувати при синтезі Ва-вмісних оксидних надпровідників. Цей факт дозволяє стверджувати, що одним із проміжних етапів на шляху формування надпровідної фази є утворення ВаCuO₂. Недарма деякі автори використовують його як прекурсор при синтезі Ва-вмісних оксидних надпровідників [11, 12]. Тому необхідність дослідження процесів фазоутворення в даній системі дає змогу

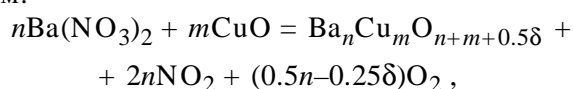
встановити взаємозв'язок між надпровідними властивостями ВТНП та їх хімічним і фазовим складом.

Загалом, проаналізувавши літературні джерела, можна виділити кілька аспектів, які стосуються дослідження системи Ва—Cu—O, а саме: 1) незважаючи на велику кількість існуючих на сьогодні методів синтезу найбільш поширеним способом одержання сполук у цій системі є керамічний з використанням карбонату барію та купрум (II) оксиду як вихідних речовин [2, 3]; 2) знайдено, що мінімальне співвідношення Ва:Cu, при якому вдалося одержати індивідуальну сполуку, дорівнює 1:3, а максимальне — 3:1; 3) дані, що стосуються фізико-хімічних властивостей купратів барію, зокрема електричних та магнітних, майже відсутні в науковій літературі. Наведені узагальнення дозволили сформулювати мету даної роботи, яка полягає у вивченні процесів фазоутворення в системі Ва—Cu—O з різним співвідношенням Ва:Cu та дослідженні електричних властивостей зразків, одержаних за окисно-відновною взаємодією між нітратом барію та купрум (II) оксидом.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Всі зразки синтезовано за твердофазною методикою. Як вихідні речовини в даній роботі використано нітрат барію (кваліфікація ч.д.а.) та купрум (II) оксид (х.ч.), що попередньо аналізувалися на вміст металів шляхом оберненого титрування з еріохромом чорним Т [13] та прямого титрування з мурексидом [14] відповідно. Вибір нітрату барію замість традиційного карбонату барію дозволяє понизити температуру синтезу приблизно на 200 °C та забезпечує більш ефективну го-

могенізацію вихідної шихти за рахунок проходження, фактично, окисно-відновної реакції між нітратом барію та купрум (II) оксидом.

Загальний процес окисно-відновної взаємодії можна схематично зобразити наступним чином:



де δ — частка Cu^{2+} (абс. од.), яка перетворилася в Cu^{3+} ; $x = 0.5\delta$ — індекс нестехіометричності, обумовлений окисненням Cu^{2+} в Cu^{3+} і кількісно характеризує кисневу нестехіометрію; $1 \leq n \leq 3$; $1 \leq m \leq 3$; $0 \leq \delta \leq 1$; $0 \leq x \leq 0.5$.

Спочатку наважки барій нітрату та купрум (II) оксиду, взяті у мольних співвідношеннях 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 2:3, 3:2, ретельно гомогенізували шляхом механічного перетирання в агатовій ступці. Отриманий порошок засипали у фарфорові тиглі, поміщали в муфельну піч та піддавали термообробці на повітрі до температури 850°C із швидкістю нагріву $50^\circ/\text{год}$. Повільне нагрівання вихідних компонентів необхідне для того, щоб уникнути неконтрольованого розпушування шихти за рахунок розкладу барій нітрату з виділенням NO_2 та O_2 . Охолодження самочинне з піччю. Після охолодження одержані зразки перетиралися, пресувалися у таблетки і знову прокалювалися. Таку процедуру повторювали чотири рази.

Фазовий склад зразків після кожного із циклів прожарювання та параметри кристалічної ґратки для однофазних складів визначалися за допомогою порошкової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН 3.0 з використанням CuK_α -випромінювання та Ni-фільтра, $\lambda = 0.154178$ нм, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 74$. Зйомку проводили зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2) [15].

Аналіз вмісту кисню для купратів здійснювали за методикою, описаною раніше в роботі [16]. Похибка визначення кисневого індексу при використанні методу йодометричного титрування становить ± 0.02 на формульну одиницю.

Імпедансні годографи $Z' = f(Z'')$, де Z' , Z'' — дійсна та уявна частини комплексного опору системи ($Z^* = Z' - jZ''$, j — уявна одиниця) отримували на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні частот

10^{-2} — 10^6 Гц при кімнатній температурі. Як електроди використовували струмопровідний лак, що наносився на плоскі поверхні таблеток. Частотні залежності комплексного імпедансу Z^* аналізували графоаналітичним методом з використанням програмного пакету Zview 3.3a (Scribner Associates) [17]. Похибки апроксимації не перевищували 4 %.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У ході РФА показано, що з усіх синтезованих зразків вдалося отримати лише дві чисті сполуки, а саме BaCuO_{2+x} та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$. Всі інші склади виявилися сумішами фаз. Результати фазового аналізу наведено в табл. 1.

Т а б л и ц я 1

Фазовий аналіз купратів з різним мольним співвідношенням Ва:Сu

Ва : Сu	Фазовий склад	Ва : Сu	Фазовий склад
1:3	BaCuO_{2+x} , CuO	3:1	BaCuO_{2+x} , BaO
1:2	BaCuO_{2+x} , CuO	2:3	$\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$
1:1	BaCuO_{2+x}	3:2	BaCuO_{2+x} , BaO
2:1	BaCuO_{2+x} , BaO		

Враховуючи, що BaCuO_{2+x} присутній у всіх гетерофазних системах, можна зробити висновок: фаза, яка відповідає стехіометричному співвідношенню Ва:Сu = 1:1, є більш термодинамічно стійкою в даних умовах проведення синтезу.

Рентгенограми однофазних продуктів були проіндексовані в кубічній (для BaCuO_{2+x}) та тетрагональній ($\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$) сингонії. За даними індексування розраховані параметри елементарної комірки. Для BaCuO_{2+x} : пр.гр. $Im3m$, кубічна сингонія, $a = 18.290(4)$, $V = 6118.6(2) \text{ \AA}^3$. Для $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$: пр.гр. $P4_2/mct$, тетрагональна сингонія, $a = 12.953(6)$, $c = 9.157(4) \text{ \AA}$, $V = 1536.4(3) \text{ \AA}^3$. Похибки визначення знаходились в межах $1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ для параметрів a та c , а для об'єму кристалічної ґратки — $1 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^3$.

Для визначення оптимального часу, за який утвориться однофазний продукт при даних умовах, досліджено зміну дифрактограми $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ у залежності від часу термообробки при температурі 850°C . Умови утворення BaCuO_{2+x} були аналогічними. Як видно з рис. 1, після 8 год прожарювання на рентгенограмі зразку спостерігається широке аморфне гало в інтервалі кутів 10

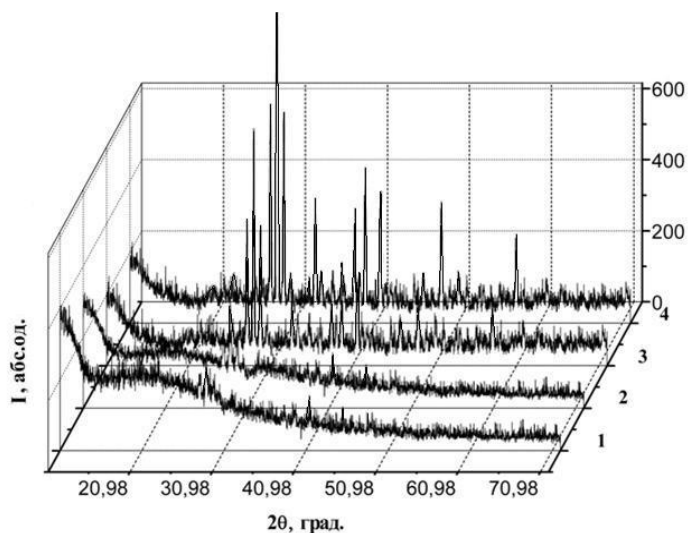


Рис. 1. Дифрактограма $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ у залежності від часу прожарювання при 850°C : 1 — 8; 2 — 30; 3 — 46; 4 — 86 год.

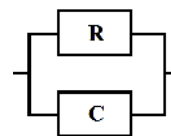
$\leq 2\theta \leq 30^\circ$, оскільки процес формування кристалічної структури нової фази не завершився, а співвідношення сигнал/фон залишається малим. Рефлекси, які присутні на дифракційній картині, відповідають індивідуальним оксидам купруму та барію. Останній легко поглинає CO_2 з повітря і перетворюється на карбонат барію, білі вкраплення якого вдається помітити на зломах таблеток неодноразових купратів. На рентгенограмі зразка, витриманого впродовж 30 год при 850°C , починає утворюватися купрат барію, про що свідчить наявність відповідних рефлексів. Однак аморфне гало ще не повністю зникло. При прожарюванні зразку 46 год суттєвих змін на дифрактограмі не спостерігається, проте інтенсивність піків, що відповідають фазі $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$, збільшується в порівнянні з піковою інтенсивністю рефлексів на графіку 2 рис. 1. Утворення однофазного продукту зафіксовано після термообробки шихти впродовж 86 год. Таким чином, встановлено, що для зразка $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ оптимальний час термічної обробки становить 86 год.

Відомо, що синтезовані зразки є сполуками, нестехіометричними за киснем, тому для визначення точного значення кисневого індексу проводили йодометричне титрування, за результатами якого розраховано індекс нестехіометричності x (табл. 2).

Оскільки зразки досліджуваної системи демонструють високі значення опору, для дослідження їх електричних властивостей при кімнатній температурі було використано метод імпедансної спектроскопії (комплексного імпедансу).

Вивчення відгуку системи на збуджувачий синусоїдальний сигнал малої амплітуди дозволяє детально досліджувати процеси переносу заряду в складнооксидних матеріалах. Залежності уявної складової імпедансу Z'' від дійсної Z' (діаграми Найквіста) для $\text{BaCuO}_{2.23}$ та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.70}$ зображені на рис. 2. Слід відмітити, що на рис. 2, а ліва частина дуги не перетинає вісь Z' , оскільки значення верхньої межі частотного діапазону є недостатнім.

Для інтерпретації діаграм Найквіста дані експерименту були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення Zview 3.3 а. Використана при апроксимації еквівалентна електрична схема для однофазних зразків системи Ba—Cu—O



складається із паралельно з'єднаних опору R та ємності C . Наявність однієї дуги на годографах імпедансу дозволяє зробити висновок про те, що об'ємний опір зразків вносить більший вклад в загальний опір, а провідністю на границях зерен можна знехтувати. Також даний факт свід-

Т а б л и ц я 2

Значення індексу нестехіометричності, середній ступінь окиснення купруму та параметри еквівалентної схеми для сполук BaCuO_{2+x} та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$

Параметри	BaCuO_{2+x}	$\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$
Співвідношення $\text{Ba}:\text{Cu}$	1:1	2:3
Індекс нестехіометричності x	0.23	0.70
Середній ступінь окиснення купруму Cu^{n+}	2.46	2.47
R , МОм	0.02	0.23
C , пФ	4.42	4.84
τ_{max} , мкс	1.72	34.21

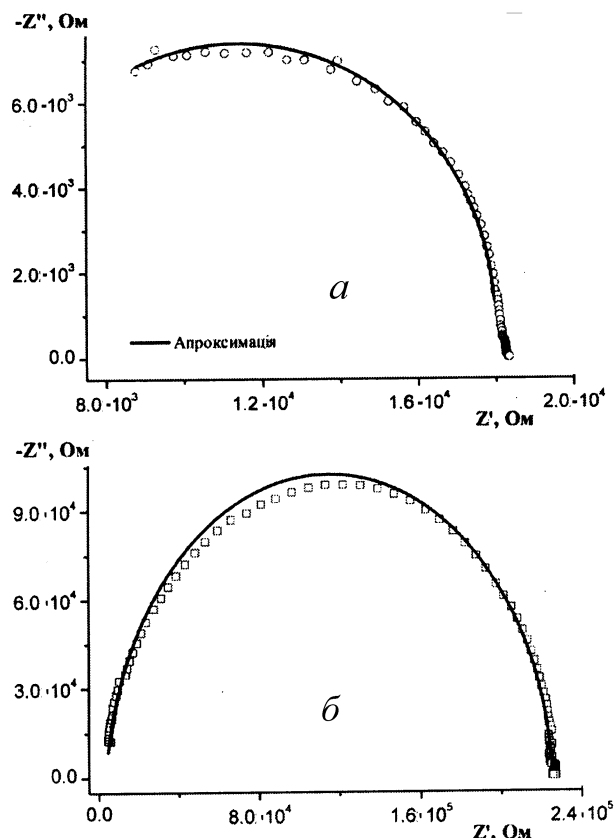


Рис. 2. Діаграми Найквіста для $\text{BaCuO}_{2.23}$ (а) та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.70}$ (б).

чить про високу однорідність досліджуваних купратів барію.

Описати дійсну Z' та уявну Z'' частини повного імпедансу для даної еквівалентної комірки можна наступними формулами [18]:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{та} \quad -Z'' = R \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right],$$

де R та C — опір та ємність комплексного опору; ω — кутова частота ($\omega = 2\pi f$).

Параметри R та C були отримані за допомогою методу найменших квадратів, який використовувався, щоб мінімізувати різницю між експериментальними та розрахованими даними. Величини параметрів наведені в табл. 2. Побудовані на рис. 2 графіки показують хорошу відповідність розрахованих ліній з експериментальними даними, а це свідчить про те, що запропонована еквівалентна електрична схема досить добре описує систему матеріал—електрод.

На рис. 3 зображено зміну реальної частини імпедансу (Z') в залежності від частоти для $\text{BaCuO}_{2.23}$ та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.70}$. Значення Z' зменшуються зі збільшенням частоти, що вказує на зростання провідності полікристалічних зразків з частотою. Наявність піку на частотній залежності уявної частини імпедансу (Z'') свідчить про наявність релаксаційних процесів в обох купратних системах. За величиною частоти ω_{max} , що відповідає максимальному значенню Z'' , можна визначити найбільш імовірний час релаксації τ_{max} згідно зі співвідношенням $\omega_{max}\tau_{max}=1$ (див. табл. 2).

ВИСНОВКИ. З використанням барій нітрату та купрум (II) оксиду синтезовано серію складних оксидів з різним співвідношенням Ва:Cu. За допомогою РФА вдалося ідентифікувати два

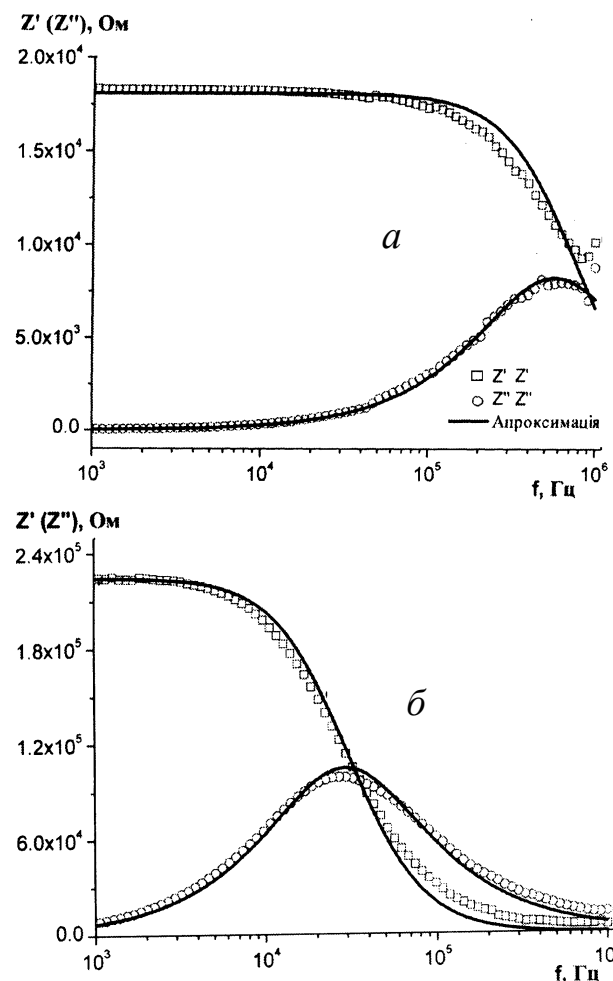


Рис. 3. Частотні залежності реальної та уявної складової комплексного імпедансу для $\text{BaCuO}_{2.23}$ (а) та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.70}$ (б).

індивідуальні купрати барію — $\text{BaCuO}_{2.23}$ та $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.70}$. Решта складів виявилися сумішами фаз. Показано, що найбільш термодинамічно стійкою за даних умов синтезу є фаза $\text{BaCuO}_{2.23}$. Визначено оптимальний час формування однофазних зразків і продемонстровано еволюцію дифрактограм у залежності від часу термічної обробки. Встановлено, що купрати барію мають високу однорідність, а провідність за кімнатної температури зразка $\text{BaCuO}_{2.23}$ більша, у порівнянні з $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.70}$.

РЕЗЮМЕ. Твердофазним взаємодією нітрату барія з оксидом міді (II) отримані зразки в трійній системі Ba—Cu—O з різним мольним співвідношенням Ba:Cu . С допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) знайдено фазовий склад синтезованих оксидних композицій, проаналізовано еволюцію порошкових дифрактограм в залежності від часу термообробки. Установлено, що утворення однофазних купратів відбувається при мольному співвідношенні Ba:Cu 1:1 і 2:3. Електричні властивості сполучень в системі Ba—Cu—O досліджені методом імпедансної спектроскопії, кислородний індекс визначено іодометричним титруванням.

SUMMARY. For the ternary system Ba—Cu—O , the samples with different molar ratios of Ba:Cu were prepared by solid-state interaction of barium nitrate and copper (II) oxide. Using the X-ray diffraction phase analysis, we determined phase composition of the synthesized oxide compounds and analyzed variation of powder diffractograms with thermal treatment time. It was found that formation of single-phase cuprates occurs at Ba:Cu molar ratios of 1:1 and 2:3. The electrical properties of compounds in the Ba—Cu—O system were studied with impedance spectroscopy, while the oxygen index was determined using iodometric titration.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

ЛІТЕРАТУРА

1. *Abbattista F., Brisi C., Lucco-Borlera M. et al.* // *Nuovo Cimento D.* -1988. -**10**, № 5. -P. 611—614.
2. *Zhang W., Osamura K., Ochiai S.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1990. -**73**, № 7. -P. 1958—1964.
3. *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V. et al.* // *Bull. Russian Acad. Sci.: Physics.* -2009. -**73**, № 8. -P. 1104—1106.
4. *Azad A.M., Sreedharan O.M., Jacob K.T.* // *J. Materials Sci.* -1991. -**26**, № 12. -P. 3374—3379.
5. *Mrovec M., Leitner J., Nevriya M. et al.* // *Thermochim. Acta.* -1998. -**318**, № 1. -P. 63—70.
6. *Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. и др.* // *Журн. неорганической химии.* -2011. -**56**, № 4. -С. 553—563.
7. *Halasz I., Brenner A., Shelef M. et al.* // *Catal. Lett.* -1990. -**6**, № 3—6. -P. 349—360.
8. *Machida M., Yasuoka K., Eguchi K. et al.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1990. -**17**. -P. 1165—1166.
9. *Miyagawa R., Kubota H., Rawamura H. et al.* // *Synth. Metals.* -1995. -**71**, № 1—3. -P. 1625—1626.
10. *Неділько С.А., Дзязько О.Г., Зеленько М.А.* Високотемпературна надпровідність. -Київ: ВПЦ Київ. ун-тет, 2010.
11. *Park H., Lee H.* // *Metals and Materials Int.* -2001. -**7**, № 3. -P. 269—279.
12. *Каланда Н.А., Гурский Л.И., Трухан В.М. и др.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* -2007. -**9**, № 2. -С. 125—133.
13. *Пришл П.* Комплексоны в химическом анализе. -М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
14. *Бусев А.И.* Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. -М.: Химия, 1966.
15. *PDF 2 Database (Sets 1-46)*, JCPDS—ICDD, Newton Square, PA 19073, USA, 1999.
16. *Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г.* // *Вісн. Київ. ун-ту. Хімія.* -1996. -**33**. -С. 130—132.
17. *Z-view, version 3.3a*; Scribner Associates Inc.: Southern Pines, NC.
18. *Barsoukov E., Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. -Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Надійшла 10.01.2013