

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.Hk, 74.62.Bf, 74.72.Dn, 81.07.Bc, 81.20.Fw, 81.40.Rs

Влияние атмосферы кислорода на микроструктуру и физико-химические свойства сложных купратов, полученных золь–гель-методом

И. В. Фесич, А. Г. Дзязько, С. А. Недилько

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64,
01033 Киев, Украина*

Сложные оксиды состава $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$ и $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_z$ были получены по золь–гель-технологии на воздухе ($y = 15,09$, $z = 16,12$) и отожжены впоследствии в струе кислорода ($y = 15,24$, $z = 16,33$). С помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии диффузного отражения (СДО), а также измерения удельного электрического сопротивления в интервале 290–77 К было показано влияние атмосферы кислорода на кристаллографические, оптические, электрические свойства и особенности морфологии синтезированных купратов. Установлено, что в процессе обжига в кислороде происходит изменение симметрии кристаллической решётки из тетрагональной в орторомбическую, уменьшение размера кристаллитов, увеличение отражательной способности и удельного электрического сопротивления порошкообразных сложных оксидов.

Складні оксиди складу $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$ і $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_z$ були одержані з використанням золь–гель-технології на повітрі ($y = 15,09$, $z = 16,12$) та відпалені потім у струмені кисню ($y = 15,24$, $z = 16,33$). За допомогою рентгенофазової аналізи (РФА), сканівної електронної микроскопії (СЕМ), спектроскопії дифузного відбивання (СДВ), а також мірювання питомого електричного опору в інтервалі 290–77 К було показано вплив атмосфери кисню на кристаллографічні, оптичні, електричні властивості й особливості морфології синтезованих купратів. Встановлено, що в процесі відпалювання в кисні відбувається зміна симетрії кристалічної ґратниці з тетрагональної на орторомбічну, зменшення розміру кристалітів, збільшення відбивної здатності та питомого електричного опору порошкоподібних складних оксидів.

Complex $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$ and $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_z$ oxides are fabricated by sol–gel technique in air ($y = 15.09$, $z = 16.12$) and annealed later in oxygen flow ($y = 15.24$, $z = 16.33$). X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and measurement of electrical

resistivity in range 290–77 K show the effect of oxygen atmosphere on crystallographic, optical, electrical properties, and morphology features of sintered cuprates. As revealed, the tetragonal–orthorhombic phase transformation is obtained by annealing in oxygen atmosphere. In powder-like complex oxides, crystal grains decrease, diffuse reflectance and resistivity increase.

Ключевые слова: золь–гель-технология, купраты, морфология.

(Получено 21 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сложнооксидные материалы на основе меди, благодаря их разнообразным и уникальным свойствам, играют важную роль в развитии современной техники. Особенностью купратов редкоземельных элементов (РЗЭ) является существенная зависимость их свойств от валентного состояния меди. Если состав соединения строго стехиометричен и в него входит только один вид катионов — Cu^{2+} или Cu^+ , то оно, как правило, обладает свойствами полупроводника или изолятора. При смешанной валентности и достаточно высоком содержании катионов Cu^{3+} оксиды характеризуются повышенной проводимостью, зависимость которой от температуры такая же, как у металлов [1].

В обычных условиях состояние Cu^{3+} в простых и сложных оксидах меди неустойчиво, поэтому синтез соединений, содержащих эти катионы, требует высокого парциального давления кислорода. В дефицитных по кислороду оксидах со структурой перовскита смешанное валентное состояние $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ стабилизируют за счет введения щелочноземельного элемента. Таким путем на воздухе были получены, например, купраты: $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14,37}$ (средняя степень окисления меди +2,29), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ (+2,3), $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ (+2,2–+2,3), $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13,1}$ (+2,4) [2–4]. Однако максимальное содержание катионов Cu^{3+} в этих соединениях достигалось по-разному. Для первых двух соединений был необходим окислительный отжиг при пониженной температуре (673 К). Для последних такого снижения не требовалось, так как трехвалентное состояние меди в них устойчиво и при более высоких температурах.

Свойства получаемых сложных оксидов меди определяются, как известно, их предысторией, особенностями процессов синтеза и формирования структуры [5]. Но на структурные, оптические и электрические свойства купратов влияют также размеры кристаллитов, доменов, толщина пленки [6–11]. Так, D. L. Olynick и его сотрудниками [12] было исследовано с помощью сверхвысокого вакуума и трансмиссионной электронной микроскопии роль кислорода при формировании наноразмерных частиц меди. Систематическое изучение морфологии частиц как функции от кислородного воздей-

ствия показало, что образование идеальных нанофазных зерен происходит в атмосфере кислорода. В свою очередь, авторы [13] утверждают, что процесс кристаллизации ферроэлектрических материалов и контроль над стехиометрией их пленок осуществляется при непосредственном участии кислородной среды.

В настоящей работе изучено влияние атмосферы кислорода на кристаллографические, морфологические, оптические и электрические свойства сложных купратов. В качестве объектов исследования были выбраны составы $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$ и $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_z$ с перовскитной структурой $(\text{ABO}_3)_n$, где $n = 7, 8$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных оксидов осуществлялся с помощью золь-гель технологии. Рассчитанные количества исходных растворов нитратов металлов сливались в графитовую чашку, а потом прибавляли лимонную кислоту (гелеобразователь). Раствор упаривали на водяной бане до образования однородной гелеобразной массы, которую впоследствии обезвоживали и разлагали при последовательном нагревании от 573 до 1073 К со скоростью 100 К/час, чтобы не допустить воспламенение шихты, которая содержит значительное количество органической массы [14]. Далее порошок перетирали, прессовали на таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1–2 мм и удерживали на воздухе (100 часов при 1073 К), а потом в атмосфере кислорода (24 часа при 1073 К).

Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом РФА (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000; CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; диапазон углов $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). По данным рентгеновской дифракции рассчитывали также параметры кристаллической решетки. При идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS).

Микроструктуру полученных соединений изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-2400.

Исследование изменения кислородного индекса в образцах выполняли методом йодометрического титрования [15]. Погрешность определения составляет 0,02 на формульную единицу.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–800 нм регистрировались на спектрофотометре UV/VIS Varian Cary 5000, используя оксид магния как стандарт отражения.

Температурную зависимость удельного электрического сопротивления в интервале 300–77 К измеряли стандартным четырехзондовым методом на установке Pillar-1UM. Таблетки для резистивных исследований имели форму дисков диаметром $d = 15$ мм и толщину 2,0–2,5 мм.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовая индивидуальность порошков $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$ (I) и $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_z$ (II), полученных золь-гель-методом на воздухе, а также отожженных в токе кислорода (Ia) и (IIa) соответственно, определялась с помощью РФА. Было установлено, что $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$ и $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_z$, полученные на воздухе ($y = 15,09$, $z = 16,12$), имеют тетрагональную структуру, которая при обработке сложных оксидов в атмосфере кислорода искажается до орторомбической ($y = 15,24$, $z = 16,33$), на что указывает изменение вида дифрактограмм образцов. Так, например, в диапазоне углов $2\theta = 46\text{--}47^\circ$ (вклады на рис. 1, а, б) вместо синглета (006) тетрагональной фазы наблюдается дублет (006)+(201), характерный для орторомбически искаженных перовскитов. Параметры ячеек приведены в табл. Как видно из таблицы, для образцов (Ia) и (IIa) объем ячейки V уменьшается, что может быть связано с уменьшением доли ян-теллеровских ионов Cu^{2+} вследствие их частичного окисления. Фазовый анализ образцов по-

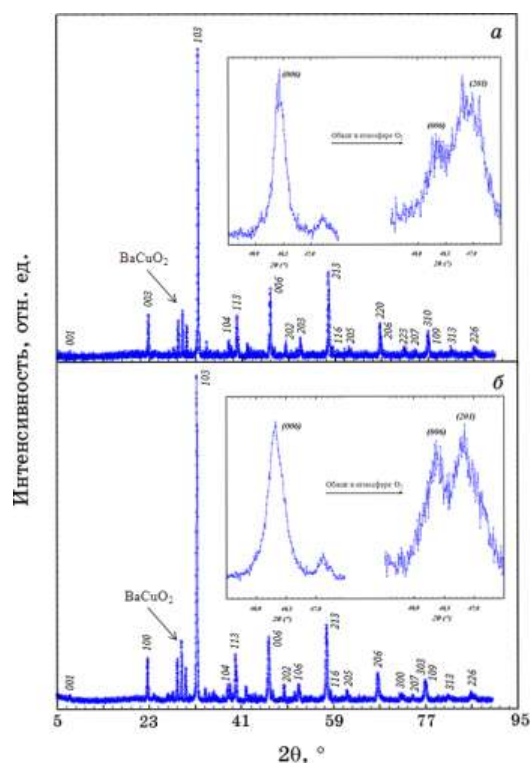


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы тетрагональных фаз $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_{15,09}$ (а) и $\text{LaBa}_6\text{Cu}_8\text{O}_{16,12}$ (б). На вставках — рефлексы 006 и 201, характеризующие тетрагонально-орторомбический фазовый переход.

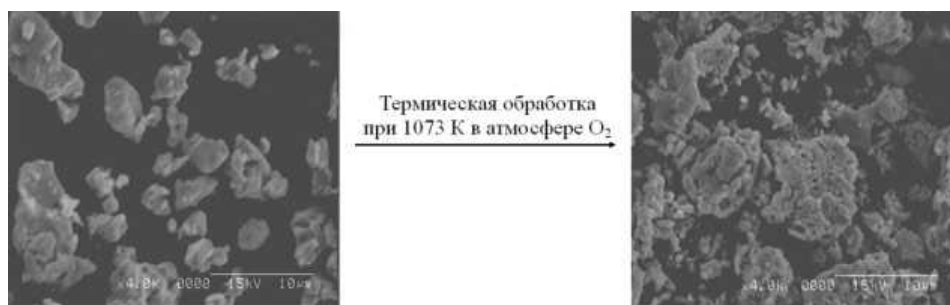


Рис. 2. СЭМ-фотографии поликристаллического $\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$, полученного обжигом на воздухе (а) и прокаленного в токе кислорода (б).

ТАБЛИЦА. Кристаллографические параметры, кислородный индекс (y), средняя степень окисления меди (Cu^{n+}), размеры зерен (d) и энергия активации проводимости (E_a) синтезированных сложных оксидов.

Соединение	Параметры элементарной ячейки				Пр. гр.	y	Cu^{n+}	d , мкм	E_a , мэВ
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³					
I	3,914 (1)	—	11,711 (5)	179,4 (2)	$P4/mmm$	15,09 (2)	2,17	2,10	6,0
II	3,921 (1)	—	11,716 (5)	180,2 (2)	$P4/mmm$	16,12 (2)	2,15	0,82	4,0
Ia	3,942 (8)	3,819 (8)	11,733 (13)	176,6 (9)	$Pmmm$	15,24 (2)	2,21	1,71	13,6
IIa	3,922 (3)	3,800 (3)	11,722 (7)	174,7 (3)	$Pmmm$	16,33 (2)	2,21	0,60	8,7

казал существование наряду с основной фазой рефлексов примесного $\text{BaCuO}_{2,5}$ в количестве примерно 5–7%. На рентгенограммах купрат бария проявляется в виде характеристического триплета (соотношение интенсивностей 1:2:1) в интервале $2\theta = 28\text{--}30^\circ$ (рис. 1). Процесс образования этой фазы прослеживается при синтезе сложных оксидов меди [16–17].

С помощью метода SEM была исследована морфология и определены размеры зерен полученных поликристаллов сложных купратов. Как видно из рис. 2, поверхность кристаллитов при воздействии кислорода становится более рыхлой и пористой. Размеры частиц при этом уменьшаются примерно в 2,8 раза и достигают значения сотен нанометров (табл.).

В процессе обжига купратов в кислородной среде было зафиксировано ожидаемое увеличение кислородного индекса (y) и средней степени окисления меди (Cu^{n+}) (табл.), которое провоцирует переход

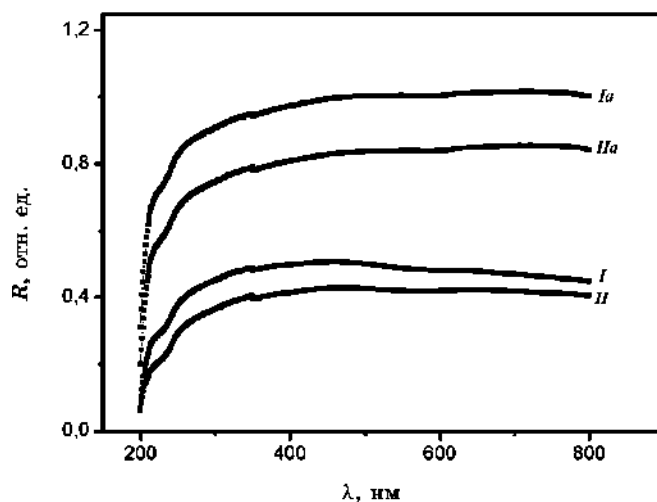


Рис. 3. Оптический спектр диффузного отражения купратов при комнатной температуре.

из тетрагональной в орторомбическую фазу, как было показано с помощью РФА.

На рисунке 3 приведена зависимость коэффициента отражения (R) от длины волны (λ) для сложных купратов, отожденных на воздухе и в атмосфере кислорода. Как видно из графика, величина R для соединений (Ia) и (IIa) значительно выше, чем для (I) и (II). Этот факт свидетельствует о том, что при выдерживании образцов в токе чистого кислорода при 1073 К их размеры зерен уменьшаются, как показано с помощью СЭМ-исследования, и впоследствии поверхность имеет большую отражательную способность. Полосу при $\lambda = 240\text{--}250$ нм, которая присутствует на всех зависимостях, можно отнести к полосе переноса заряда из лиганда на металл $\text{Cu}^{2+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ [18].

Графическая зависимость удельного электрического сопротивления (ρ) от температуры (T) представлена на рис. 4. Результаты эксперимента показали, что все купраты в интервале 290–77 К демонстрируют полупроводниковый характер зависимости $\rho = f(T)$, который описывается эмпирической функцией (коэффициент корреляции $r > 0,99$):

$$\rho = \rho_0 + A \exp(BT),$$

где A и ρ_0 — константы, не зависящие от T ;

$$B = -k_B/E_a,$$

где k_B — константа Больцмана ($k_B = 0,000086$ эВ/К); E_a — энергия

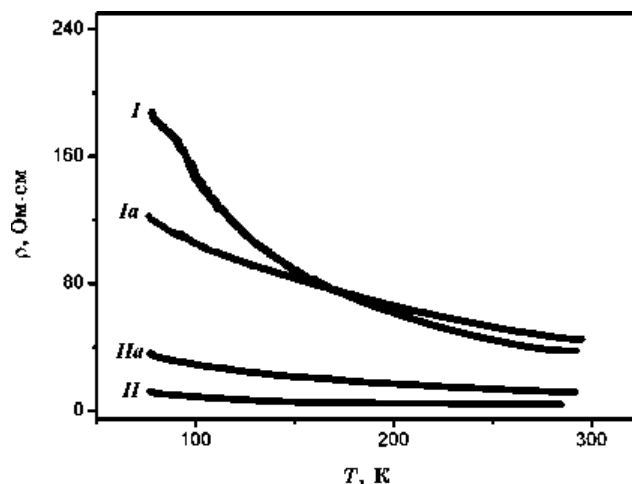


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления сложных купратов.

активации проводимости или термическая энергия активации (мэВ).

Анализируя данные табл., было показано, что величина E_a для образцов, отожженных в кислороде ((Ia) и (IIa)), примерно в 2,25 раза больше, чем для соединений (I) и (II), что вероятно, можно объяснить наличием вклада в энергию активации туннельных эффектов на межкристаллитных зонах [19]. В свою очередь, низкое значение термической энергии активации для полученных полупроводников свидетельствует об оптимальной дефектности их структуры, более равномерном распределении дефектов и оптимальном размере кристаллитов. Изучая ход кривых $\rho(T)$, можно убедиться в том, что образец (IIa) в отличие от (II) имеет большее удельное сопротивление. Это выглядит логичным, если предположить, что при воздействии кислорода в структуре сложного оксида уменьшается количество анионных вакансий и как следствие уменьшается концентрация носителей заряда. Однако последняя гипотеза нуждается в дополнительных подтверждениях. В случае кривых $\rho(T)$, которые описывают ход температурной зависимости удельного сопротивления оксидов (I) и (Ia), то для них обнаруживается аналогичная ситуация вплоть до $T = 170$ К. Но ниже этой температуры $d\rho/dT$ для (Ia) меньше, чем для (I).

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, с использованием золь-гель-технологии синтезированы сложные оксидные купраты. Показано, что их свойства существенно изменяются в процессе обжига в кислородной атмосфере.

ре. Установлено, что при этом происходит фазовый переход из тетрагональной структуры в орторомбическую. Данные РФА подтвердили существование примесной фазы $\text{BaCuO}_{2,5}$. Обнаружено, что поверхность порошкообразных материалов при воздействии кислорода становится пористой и рыхлой, а размеры зерен уменьшаются до сотен нанометров. Также было зафиксировано, что после пребывания образцов в токе кислорода в течение 24 часов при 1073 К происходит увеличение кислородного индекса (y), средней степени окисления меди (Cu^{n+}), коэффициента отражения (R) и энергии активации проводимости (E_a).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Базуев, В. Г. Зубков, *Российская наука: Грани творчества на грани веков* (Москва: Научный мир–Природа: 2000), с. 128.
2. L. Er-Rakho, C. Michel, J. Provost, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **37**, No. 2: 151 (1981).
3. D. Klibanow, K. Sujata, and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, No. 5: 267 (1988).
4. P. S. Anderson, C. A. Kirk, J. M. S. Skakle, and A. R. West, *J. Solid State Chem.*, **170**, No. 1: 1 (2003).
5. Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин, *Успехи химии*, **69**, № 1: 3 (2000).
6. А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова, *Физика твердого тела*, **50**, № 4: 583 (2008).
7. V. N. Kuznetsov and A. A. Lisachenko, *Tech. Phys. Lett.*, **29**, No. 7: 582 (2003).
8. G. S. Okin and T. H. Painter, *Remote Sensing of Environment*, **89**, No. 3: 272 (2004).
9. T. S. Orlova, J. Y. Laval, and B. L. Smimov, *Materials Physics and Mechanics*, **1**, No. 1: 39 (2000).
10. A. C. Westerheim, A. C. Anderson, D. E. Oates, S. N. Basu, D. Bhatt, and M. J. Cima, *J. Appl. Phys.*, **75**, No. 1: 393 (1994).
11. A. A. Khurram, M. Mumtaz, N. A. Khan, M. M. Ahadian, and A. Irajizad, *Supercond. Sci. Technol.*, **20**, No. 8: 742 (2007).
12. D. L. Olynick, J. M. Gibson, and R. S. Averbach, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, No. 3: 343 (1996).
13. A. Z. Simxes, M. A. Ramirez, C. S. Riccardi, E. Longo, and J. A. Varela, *Solid State Sci.*, **10**, No. 12: 1951 (2008).
14. В. О. Дрозд, І. Л. Багінський, С. А. Неділько, В. С. Мельніков, *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**, № 4: 612 (2002).
15. K. Park, *Magnetic Phase Diagram of a Spin-Chain System $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10-\delta}$: Oxygen Hole-Doping Effects* (Dissertation for Ph.D.) (Austin: The University of Texas at Austin: 2007).
16. M. Matsukawa, Yuh Yamada, M. Chiba, H. Ogasawara, T. Shibata, A. Matsushita, and Y. Takano, *Physica C*, **411**, Nos. 3–4: 101 (2004).
17. *Chemistry of High Temperature Superconductors* (Ed. C. N. R. Rao) (Singapore: World Scientific: 1991).
18. B. J. Reddy, R. L. Frost, and A. Locke, *Transition Met. Chem.*, **33**, No. 3: 331 (2008).
19. В. П. Пащенко, Ю. Ф. Ревенко, А. В. Пащенко и др., *Журнал технической физики*, **75**, № 11: 105 (2005).