

9. Вашук В.В., Ольшевская О.П., Савченко В.Ф., Пучкаева Е.Я. Неорг. матер., 1994, 30(11), 1454–1456.  
 Vashuk V.V., Ol'shevskaja O.P., Savchenko V.F., Puchkaeva E.Ja. Neorg. Mater., 1994, 30(11), 1454–1456.
10. Вашук В., Ольшевская О.П., Продан С.А., Зонов Ю.Г., Толочко С.П. Неорг. матер., 1994, 30, 972–975.  
 Vashuk V., Ol'shevskaja O.P., Prodan S.A., Zonov Ju.G., Tolochko S.P. Neorg. Mater., 1994, 30, 972–975.
11. Вашук В., Ольшевская О.П., Продан С.А. Неорг. матер., 1996, 32, 488–491.  
 Vashuk V., Ol'shevskaja O.P., Prodan S.A. Neorg. Mater., 1996, 32, 488–491.
12. Amow G., Au J., Davidson I. Solid State Ionics, 2006, 177, 1837–1841.
13. Amow G., Parisien A., Chan, J. Abstracts of the 8<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne (Switzerland), 2008, p. A0614.
14. Pechini M. Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Forma Capacitor U.S. Patent № 3330697, July 11, 1967.
15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

- Shvarcenbah G., Flashka G. Trilonometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p.
16. Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziuzko A.G. J. Alloys Compd., 2004, 7(1–2), 251–254.
17. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Т. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975, 531 с.
- Umland F., Jansen A., Tiring D., Vjunsh T. Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of using. Moscow, Mir, 1975, 531 p.
18. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. Вісник Київського університету. Хімія, 1996, 33, 130–132.  
 Kulichenko V.A., Nedil'ko S.A., Dzijaz'ko O.G. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimiia, 1996, 33, 130–132.
19. Shannon R.D. Acta Crystallogr. 1976, A32(5), 751–767.
20. Zinkevich M., Solak N., Nitsche H., Ahrens M., Aldinger F. J. Alloys Compd., 2007, 438(1–2), 92–99.
21. Nazri G.A., Rougier A., Kia K.F. Materials Research Society Symposium. Proceedings, 1997, 453, 635–646.

Надійшла до редколегії 28.06.16

А. Дзязько, канд. хим. наук  
 dziuzko@univ.kiev.ua,  
 С. Неділько, д-р хим. наук,  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
 В. Куличенко, ст. преподаватель,  
 Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Исследовано влияние гетеровалентного изоморфного замещения в фазах Руддлессена-Поппера (ФРП) общего состава  $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ , где  $0 \leq x \leq 2$ . Показано, что при замещении  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  в ФРП с  $n=3$  ( $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) происходит переход к ФРП  $n=1$  ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) и выделение NiO и кислорода. Впервые исследованы резистивные свойства полученных сложнокислотных соединений в низкотемпературной области, определена кислородная нестехиометрия, исследован фазовый состав системы  $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ).

Ключевые слова: фазы Руддлессена-Поппера (ФРП), кислородная нестехиометрия, резистивные свойства.

O. Dzyazko, PhD  
 dziuzko@univ.kiev.ua,  
 S. Nedilko, Dr Sci.,  
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
 V. Kulichenko, Senior lecturer,  
 Kyiv National University of Building and Architecture, Kyiv

### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Oxide samples with chemical composition  $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ , where  $0 \leq x \leq 2$ , related to Ruddlesden-Popper phases were synthesized by coprecipitation method of components from nitrates solutions by 0.25 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solution with following calcination of obtained blend by 950°C during 100 hours. X-ray phase analysis of the obtained samples show that the substitution of lanthanum on barium with  $0 < x \leq 0.5$  leads to formation of orthorhombic solid solutions, space group Fmmm. At this range of substitution the mean nickel oxidation degree reduces from +2.68 to 2.29. It was shown that when  $\text{La}^{3+}$  is substituted by  $\text{Ba}^{2+}$  in RPP with  $n=3$  ( $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ) transition to RPP  $n=1$  ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) takes place with separation of NiO and oxygen. For the first time a research of resistive properties of the obtained complex oxide compounds in low-temperature areas took place; oxygenic nonstoichiometry was determined; analyzed phase composition of the system  $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Study of electrical conductivity shows that the increasing of barium content changes the conduction type from metal ( $x=0$ ) to semiconductor ( $x=0.25$ ,  $x=0.5$ ). This trend of conductivity change can be explained by substitution of lanthanum that has f-electron shell on barium (with bigger ionic radius), which is p-element and the decreasing of the mean nickel oxidation degree by the increasing of substitution degree. Therefore electrical conductivity of mixed oxides in La-Ba-Ni-O system with Ruddlesden-Popper phase structure depends on the  $\text{Ni}^{2+}$  content and essentially depends on the conductivity electron concentration in the unit cell. The change of conductivity may be caused by the cationic vacancy formation in obtained Ruddlesden-Popper phases and the replacing of more conducting lanthanum-oxygen layers on less conducting barium-oxygen.

Keywords: ruddlesden popper phases, oxygen nonstoichiometry, electrical properties.

УДК 546.43'56'64+538.945

А. Пилипенко, асп.  
 pilipenko.anastasiya@yandex.ua;  
 С. Неділько, д-р хим. наук;  
 О. Дзязько, канд. хим. наук;  
 І. Фесич, канд. хим. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАДПРОВІДНОГО КУПРАТУ $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15,7}$

Методом твердофазного синтезу одержано надпровідну сполуку  $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15,7}$ . Синтез контролювали ІЧ-спектроскопічним аналізом. Фазовий склад сполуки визначали методом рентгенівської порошкової дифракції. Індексуювання рентгенограм, визначення просторової групи та кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Розраховано критерій орторомбічності зразка. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали іодометричним титруванням. Питомий електричний опір полікристалічного купрату вимірювали чотириконтатним методом. Знайдено характеристики надпровідного переходу: початкову та кінцеву критичні температури та ширину надпровідного переходу.

Ключові слова: надпровідний купрат, твердофазний синтез, ІЧ-спектроскопія, рентгенівська дифракція, надпровідні властивості.

Вступ. З моменту відкриття високотемпературних надпровідників в перовскітних оксидних сполуках на основі міді численні зусилля дослідників було спрямо-

вано на пошук нових сполук з більш високими температурами переходу у надпровідний стан ( $T_c$ ). Чим вища

Тс та вузча ширина надпровідного переходу ( $\Delta T$ ), тим кращими вважаються надпровідні властивості сполук.

У родині купратів Y-Ba-Cu-O було відомо чотири надпровідні фази  $YBa_2Cu_3O_y$  (Y123),  $YBa_2Cu_4O_z$  (Y124),  $Y_2Ba_4Cu_7O_x$  (Y247),  $Y_3Ba_5Cu_8O_\sigma$  (Y358), проте нещодавно з'явилися перші повідомлення про нову надпровідну фазу  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  (Y257) [1, 2]. Відомо, що найвищі критичні температури серед надпровідних купратів, що містять барій та ітрію, мають Y123 (близько 90K) та Y358 (90–100K). Це цілком виправдано зважаючи на те, що багато вчених вважають ідеальними надпровідниками ті фази, в яких сума атомів Y та барію дорівнює кількості атомів міді в стехіометричному складі. Крім того, кількість  $CuO_2$  площин дорівнює числу атомів барію, а кількість  $CuO$  ланцюгів дорівнює числу атомів ітрію [3, 4]. При цьому повинна бути нестача атомів Y, як наприклад, у Y123 на кожний третій атом барію відсутній атом Y, а для Y358 атом ітрію відсутній на кожний п'ятий атом Ba, що пояснюється появою дірок за рахунок нестачі атомів. Таким чином, існує припущення, що при нестачі певної кількості атомів ітрію надпровідні властивості покращаться. При відсутності двох атомів Y, та враховуючи умови, наведені вище, загальна формула має бути  $Y_{n-3}Ba_nCu_{2n-3}O_x$  [4]. Очевидно, що склад та стехіометрія надпровідного купрату Y257 відповідає даній формулі. Незважаючи на інтерес до даної сполуки, зумовлений можливістю покращення надпровідних властивостей, вона і досі залишається вивченою не достатньо. Мета нашої роботи полягала в синтезі та дослідженні властивостей складного надпровідного купрату  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ .

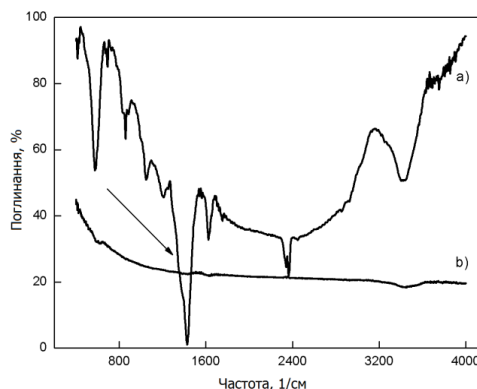
**Матеріали та методи.** Синтез полікристалічного зразка  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  проводили за стандартною твердофазною методикою. Як вихідні сполуки використовували карбонат барію, оксиди купруму (II) та ітрію. Чистота всіх реагентів відповідає кваліфікації "хч". Взяті у відповідних стехіометричних співвідношеннях оксиди та карбонат ретельно перетирали в агатовій ступці поки суміш не ставала рівномірно коричневого кольору.

Одержану шихту поміщали у фарфорові тигли та прожарювали при температурі 950°C впродовж 24 годин в муфельній печі. Після цього порошок повторно перетирали, пресували у таблетки при тиску 100 МПа та піддавали термообробці впродовж 24 годин при 950°C. Кінцеве прожарювання проводили при температурі 500°C протягом 24 годин.

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектроскопічним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання в області 400–4000  $cm^{-1}$  реєстрували за допомогою спектрофотометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr. Фазовий склад сполуки визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 з геометрією Бреґґа-Брентано ( $CuK\alpha$  – випромінювання з Ni-фільтром,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , діапазон кутів  $11 \leq 2\theta \leq 72^\circ$ ) при кімнатній температурі. Зйомку проводили зі швидкістю  $1^\circ/\text{хв}$ . Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2) [5]. Індексуння рентгенограм, визначення просторової групи та розрахунок кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування. Питомий електричний опір  $\rho$  полікристалічного купрату вимірювали чотиризондовим методом з використанням приладу Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 K.

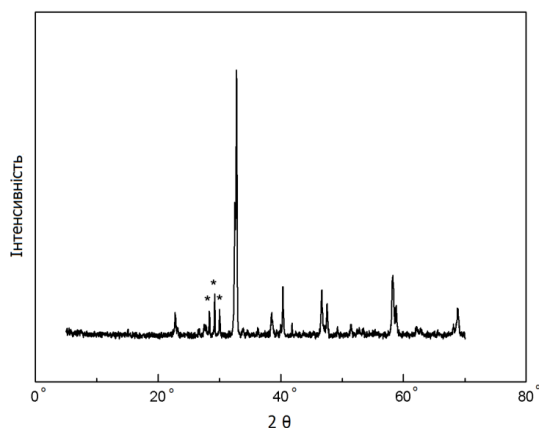
**Результати та їх обговорення.** На рис. 1 наведено ІЧ-спектри зразка  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ . До процесу термообробки шихта містила велику кількість карбонатів ( $\nu=1430$

$cm^{-1}$ ) та води ( $\nu=3400, 2400 \text{ cm}^{-1}$  та  $\delta=1640 \text{ cm}^{-1}$ ), смуги поглинання яких можна побачити на спектрі (крива а). Після прожарювання сполуки протягом 24 годин при температурі 950°C вода і карбонати поступово видаляються, тому на ІЧ-спектрі в діапазоні 400–4000  $cm^{-1}$  відсутні будь-які смуги поглинання (крива b). Зразок пресували у таблетки після того, як на ІЧ-спектрах не було смуг поглинання, характерних для води та карбонатів.



**Рис. 1.** ІЧ-спектри зразка  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ :  
а) шихта, що не піддавалася термообробці;  
б) після прожарювання протягом 24 годин при температурі 950°C. Стрілкою відмічено смугу з частотою поглинання карбонатної групи  $\nu=1430 \text{ cm}^{-1}$

За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) зразка  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$  встановлено наявність домішкової фази  $BaCuO_{2.25}$  в кількості  $\approx 5\text{--}10\%$ . Зразок кристалізується в орторомбічній сингонії (пр. гр.  $Pmm2$ ) з параметрами, наведеними в таблиці 1. Критерій орторомбічності розраховано за формулою  $\sigma=100(b-a)/(b+a)$  [6], та дорівнює  $\sigma=0,574$ . Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування за методикою [6], результати наведено в табл. 1.



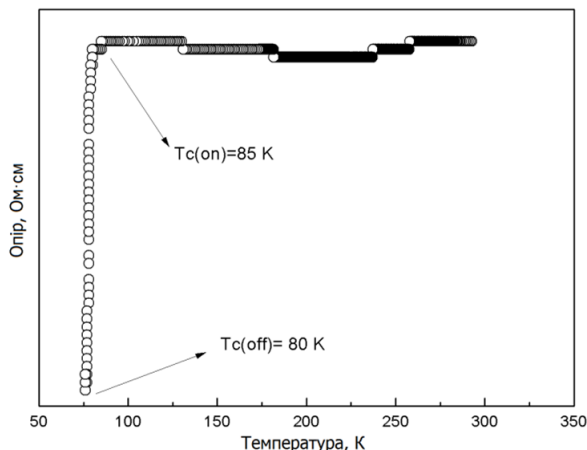
**Рис. 2.** Дифрактограма зразка  $Y_2Ba_5Cu_7O_x$ . Зірочками показана домішкова фаза  $BaCuO_{2.5}$

На рис. 3 наведено графік залежності питомого опору зразка від температури. Крім того, на графіку позначено основні характеристики надпровідного переходу: початкову та кінцеву критичні температури переходу в надпровідний стан, що становлять 85K та 80K, відповідно. В нормальному стані питомий опір зразка практично не змінюється з температурою, проте демонструє слабку напівпровідникову залежність із значенням при кімнатній температурі 4,6  $m\Omega\text{cm}$ . Ширина надпровідного переходу  $\Delta T_c = T_c(\text{on}) - T_c(\text{off})$  досить вузька та становить 5K. Не дивлячись на відносну невисоку  $T_c$  синтезований зразок має вузьку ширину переходу в надпровідний стан, що є гарною властивістю надпровідних сполук.

Таблиця 1

## Фазовий склад, параметри елементарної комірки та результати йодометричного титрування

Фазовий склад	Параметри елементарної комірки				Просторова група	Кисневий індекс	Cu <sup>nt</sup>
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>			
90-95% - Y <sub>2</sub> Ba <sub>5</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15,7</sub>	3,811(6)	3,855(3)	26,532(1)	389,79(2)	Pmm2	15,7	2,20
5-10% - BaCuO <sub>2,25</sub>	18,299(7)	18,299(7)	18,299(7)	6128, 1(7)	Im-3m	2,5	3

Рис. 3. Температурна залежність питомого електричного опору Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub>

**Висновки.** В результаті проведеного дослідження було синтезовано за твердофазною методикою надпровідну сполуку Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub>. Процес синтезу контролювали ІЧ-спектроскопічним аналізом. Йодометричним титруванням визначено вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму. За допомогою РФА охарактеризовано її фазовий склад, розраховано параметри елементарної комірки та критерій орторомбічності

А. Пилипенко, асп.  
pilipenko.anastasiya@yandex.ua;  
С. Неділько, д-р хим. наук;  
А. Дзязько, канд. хим. наук;  
І. Фесич, канд. хим. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КУПРАТА Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub>

Методом твердофазного синтеза получено сверхпроводящее соединение Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub>. Синтез контролировали ИК-спектроскопическим анализом. Фазовый состав соединения определяли методом рентгеновской порошковой дифракции. Индексирование рентгенограмм, определение пространственной группы и кристаллографических параметров проводили с помощью программ INDEX и X-Ray. Рассчитан критерий орторомбичности образца. Содержание нестехиометрического кислорода и среднюю степень окисления меди определяли йодометрическим титрованием. Удельное электрическое сопротивление поликристаллического купрата измеряли четырех-контактным методом. Найдены характеристики сверхпроводящего перехода: начальную и конечную критические температуры и ширину сверхпроводящего перехода.

Ключевые слова: сверхпроводящий купрат, твердофазный синтез, ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция, сверхпроводящие свойства.

A. Pilipenko, PhD-student.  
pilipenko.anastasiya@yandex.ua;  
S. Nediiko, Dr. Sci.;  
A. Dzyazko, PhD;  
I. Fesych, PhD  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SUPERCONDUCTING CUPRATE Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub>

The results from investigations into the structure, electrical and crystallographic properties of new high-temperature superconducting phase of Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub>. The superconducting sample was synthesized by means of solid state reaction. The synthesis has been controlled by infrared spectroscopic analysis. Established that the compound gradually removed water and carbonates after calcination for 24 hours at a temperature of 950 °C. The phase composition of the compound was determined by X-ray powder diffraction. Indexing X-ray, determination of spatial and crystallographic parameters were set by INDEX and X-Ray. The sample consist of superconducting phase and non-superconducting phase. The superconducting phase Y<sub>2</sub>Ba<sub>5</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15,7</sub> was orthorhombic structure and Pmm2 space group symmetry. The criterion of orthorhombicity equal  $\sigma=0,574$ . The Pmm2 space group was fit well on superconducting phase with the lattice parameters as a=3,811Å, b=3,855Å and c=26,532Å. The non-superconducting phase corresponds to BaCuO<sub>2,25</sub> with Im-3m space group. Nonstoichiometric oxygen and the average oxidation state of copper content were determined of iodometric titration. Accordingly, the nonstoichiometric oxygen and the average oxidation state of copper equal 15.7 and 2.20 respectively. Specific electric resistance of the sample were measured by the method of four-contact. In the normal state resistivity of the sample varies little with temperature. However, resistance shows a weak dependence of the semiconductor value at room temperature 4,6mΩcm. Beside this, were found the superconducting transition: start and end critical temperature that are 85K and 80K respectively and width superconducting transition which is  $\Delta T_c = T_c(\text{on}) - T_c(\text{off}) = 5\text{K}$ .

Keywords: superconducting cuprate, solid-phase synthesis, IR spectroscopy, x-ray diffraction, superconducting properties.

$\sigma=0,574$ . Знайдено характеристики надпровідного переходу: початкову критичну температуру  $T_c(\text{on}) = 85\text{K}$  та кінцеву критичну температуру  $T_c(\text{off})=80\text{K}$ . Знайдено ширину надпровідного переходу, який виявився відносно вузьким  $\Delta T_c = 5\text{K}$ , що дуже добре характеризує надпровідні властивості даної сполуки.

## Список використаних джерел

1. Klinkova L.I., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Shevchun A.F., Fedotov V.K. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, 57(9), 1278–1291.
2. Krueahong T. Adv. Mater. Res., 2013, 770, 22–25.
3. Udomsamuthirun P., Krueahong T., Nilkamjon T. and Ratreng S. Available at: <http://arxiv.org/abs/0911.4524>
4. Sujinnapram S., Udomsamuthirun P. Bull. Mater. Sci., 2011, 34(5), 1053–1057.
5. The International Centre for Difracoion Data, Available at: [www.icdd.com](http://www.icdd.com).
6. Akduran N. J Low Temp. Phys., 2012, 168, 323–333.
7. 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.
8. Fesych I.V., Dzyazko O.H., Nedil'ko S.A., Holubtsov V.A., Bulachok A.S. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu im. V.I. Vernads'koho Seriya "Biolojiya, khimiya", 2013, 26(65), 3, 313–319.
9. Krueahong T. Int. J. Phys. Sci., 2014, 9(16), 360–367.
10. Krueahong T., Sujinnapram S., Nilkamjon T. Key Eng. Mater., 2015, 675–676, 307–311.
11. Mazaheri M., Ghasemi S., Heidarpour A. J. Supercond. Nov. Magn., 2015, 28, 2637–2640.
12. Aliabadi A., Akhavan Y., Farshchi M., Physica C. 2009, 469, 2012–2014.

Надійшла до редколегії 23.06.16