

І.В. Фесич¹, С.О. Солопан², О.Г. Дзязько¹, С.А. Неділько¹

Синтез, оптичні та електричні властивості складних оксидів в системі Y – Ba – Ni – Zn – O

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська 64, 01601 Київ, Україна, e-mail: fesych@univ.kiev.ua

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр-т. Палладіна 32-34, 03680 Київ, Україна

В системі Y – Ba – Ni – Zn – O досліджено процеси фазоутворення складних оксидів. Методом РФА знайдено, що область існування твердих розчинів в досліджуваній системі знаходиться в межах $2,0 \leq x \leq 2,5$. Однофазні зразки були проіндексовані в тетрагональній сингонії. Показано, що при більших значеннях x на дифракційних спектрах спостерігаються додаткові піки, що належать фазі ZnO, а збільшення вмісту нікелю призводить, в свою чергу, до появи рефлексів, які відповідають фазам Y_2BaNiO_5 та $BaNiO_{2,5}$. Встановлено, що в твердому розчині $YBa_2Ni_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ ($2,0 \leq x \leq 2,5$) кисневе оточення нікелю дорівнює п'яти. Результати обробки даних імпедансної спектроскопії дозволяють стверджувати, що зі збільшенням вмісту нікелю провідність складнооксидних сполук зростає.

Ключові слова: ізоелектронні аналоги, золь-гель метод, спектр дифузного відбиття, імпедансна спектроскопія.

Стаття постуила до редакції 15.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Сполуки зі структурою перовськіту на основі перехідних металів та РЗЕ привертають увагу дослідників як з практичної, так і з теоретичної точок зору. Зокрема, складно-оксидний купрат $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) знайшов широке застосування в мікроелектроніці та техніці завдяки надпровідним властивостям ($T_C \sim 92$ K) [1]. Тому одержання та дослідження матеріалів на основі Y123-фази та її заміщених аналогів є однією із актуальних задач препаративної неорганічної хімії. Також синтез таких матеріалів невід'ємно пов'язаний з теоретичним обґрунтуванням можливих механізмів виникнення надпровідного стану та впливу заміщень в катіонній та аніонній підґратках на структурні, магнітні, оптичні та електрофізичні властивості цих сполук.

На сьогоднішній день відома значна кількість варіантів заміщення кристалографічних позицій атомів Y, Ba та Cu в структурі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) [2-5]. Крім того не виключається можливість одночасного заміщення декількох катіонів. До основних типів катіонних заміщень можна віднести: заміщення атомів Y на РЗЕ; одно-, дво-, трьох- та чотирьохзарядні метали із близькими значеннями іонних радіусів; заміщення атомів Ba на інші двозарядні метали; а також на одно- та трьохзарядні елементи з компенсацією заряду за рахунок зміни ступеня окиснення купруму; заміщення атомів Cu на

інші елементи з малим іонним радіусом.

Авторами [6-8] було детально досліджено вплив магнітних та немагнітних домішок на властивості твердих розчинів $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$, де $M = Ni, Zn, Ni$ та Zn. Було встановлено, що нікель провокує ромбічно-тетрагональний перехід при $x \geq 0,25$ ($y \geq 6,7$), хоча автори [9] стверджують, що орторомбічна структура зберігається аж до $x = 0,5$. В присутності цинку при тому ж вмісті кисню ($y \geq 6,7$) тетрагональна фаза не утворюється навіть при $x = 0,30$.

При $x = 0,2$ Ni входить виключно в позицію Cu(2), а Zn при $x = 0,3$ переважно заміщує Cu (1). Вміст кисню в твердих розчинах з Ni та Zn змінюється не суттєво і, як правило, досягає значення менше 7,0 атомів на елементарну комірку. Критична температура T_C від вмісту в Y123-кераміці двохвалентних Zn та Ni лінійно зменшується та має перегин при $x \approx 0,1$. В деяких випадках автори [2] відмічають, що криві з перегинами отримані для зразків, які повільно охолоджувалися від температури синтезу до кімнатної, а також, що в цих зразках при $x > 0,1$ присутня домішкова фаза. Слід також відзначити, що домішки іонів Zn в порівнянні з іонами Ni різко понижують T_C для Y123 ($dT_C/dx > 10$ K/at.% для $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_y$).

Враховуючи той факт, що високотемпературна надпровідність в Y123 залежить від змішаного валентного стану міді (Cu^{3+}/Cu^{2+}), дослідниками [10] було вивчено заміщення іону Cu^{3+} (d^8) на

ізоелектронний іон Ni^{2+} (d^8) і заміщення Ba^{2+} на La^{3+} з метою компенсації заряду. Таким чином, для зразків $YBa_{2-x}La_xCu_{3-x}Ni_xO_{7+x/2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) спостерігається систематичний перехід від ромбічної до тетрагональної симетрії. При цьому відбувається зменшення як температури надпровідного переходу (за даними вимірювання опору) $92\text{ K} \rightarrow 29\text{ K}$, так і величини магнітної сприйнятливості. Також встановлено, що кристалічна структура сполук $YBa_{2-x}La_xCu_{3-x}Ni_xO_{7+x/2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) є подібною до структури Y123, проте містить іони Ni^{3+} та більше семи атомів кисню на елементарну комірку завдяки здатності кисень-дефіцитної Y123-фази поглинати додатковий кисень.

Як свідчать літературні джерела, серед сполук з повним катіонним заміщенням купруму на інші метали, авторами [11] було одержано системи $YBa_2M_3O_7$ ($M = Fe, Ag$), встановлено їх структурні та магнітні особливості, однак будь-які інші дослідження в цьому напрямку відсутні.

Для сполуки Y_2BaCuO_5 (так звана «зелена фаза») вдалося одержати тверді розчини $Y_2BaNi_{1-x}Zn_xO_5$ ($0 \leq x < 1$) з повним ізоелектронним заміщенням купруму на нікель та цинк. Синтез відбувався за традиційною твердофазною технологією. Вихідні оксиди ітрію, нікелю, цинку та карбонат барію змішувалися в стехіометричних кількостях та прожарювались при $1200\text{--}1573\text{ K}$ впродовж 48 годин з послідовним повторним перетиранням.

Оксиди R_2BaMO_5 утворюють велике сімейство сполук, які кристалізуються принаймні в трьох різних структурних типах, в залежності від природи перехідного металу M та розмірів рідкоземельного катіона R [12]. Нікелати R_2BaNiO_5 ($R = Nd\text{--}Tm$ та Y) кристалізуються в орторомбічній структурі типу Nd_2BaNiO_5 з пр. гр. *Immm* [13]. Головна особливість структури цих оксидів пов'язана з наявністю ізованих ланцюжків сплоснених октаєдрів NiO_6 уздовж осі третього порядку, що призводить до надзвичайно короткого $Ni\text{--}O\text{--}Ni$ зв'язку ($0,376\text{ nm}$ для Y_2BaNiO_5). Це підтверджує одновимірну антиферромагнітну поведінку нікелату ітрію, про яку згадувалось у [14]. Також було встановлено, що у випадку твердих розчинів $Y_2BaNi_{1-x}Zn_xO_5$ ($0 \leq x < 1$) при $x = 0,13$ відбувається фазовий перехід від структурного типу Y_2BaNiO_5 до Sm_2BaCuO_5 , для якого характерним є існування ізованих квадратних пірамід CuO_5 [15]. З допомогою рентгенівської та електронної дифракції, а також електронної мікроскопії підтверджено однофазність складних оксидів в досліджуваному інтервалі заміщень. В концентраційному діапазоні $0,13 \leq x < 1$ зафіксовано хаотичне розміщення атомів Zn та Ni в кристалічній структурі оксидів [14], що приводить до руйнування одновимірного антиферромагнітного порядкування.

Грунтуючись на вищевикладеному, мета представленої роботи полягала в перевірці можливості одержання твердого розчину $YBa_2Ni_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ з повним заміщенням катіону міді Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$) на Zn^{2+} ($3d^{10}$, $S = 0$) та Ni^{2+} ($3d^8$, $S = 1$), встановленні фазового складу, визначенні

кристалографічних параметрів, дослідженні оптичних та електричних властивостей одержаних складних оксидів.

I. Методика експерименту

Синтез сполук у системі $Y - Ba - Ni - Zn - O$ проводили золь-гель методом. Як вихідні сполуки використовували нітрати відповідних металів, які було попередньо проаналізовано. Суть цитратної технології полягала в отриманні прекурсорів у вигляді органічного гелю для одержання оксидів з високим ступенем однорідності. Розраховані кількості вихідних розчинів зливали в графітову чашку, а потім додавали лимонну кислоту як гелеутворювач у мольному співвідношенні $Y : Ba : Ni : Zn : H_3Cit = 1 : 2 : 3-x : x : 6$. Розчин випарювали на водяній бані до утворення однорідної желеподібної маси, яку далі зневоднювали і розкладали при поступовому нагріванні від 573 K до 1073 K з швидкістю 100 K/год . Поступове нагрівання потрібне для того, щоб не допустити спалаху шихти, яка містить значну частину органічної маси.

Одержану шихту перетирали і прожарювали на повітрі при 1173 K впродовж 96 годин з проміжним перетиранням після 48 та 72 годин термічної обробки. Далі порошок знову перетирали, пресували в таблетки діаметром 15 mm і товщиною $1\text{--}2\text{ mm}$ і витримували впродовж 24 годин при 1173 K в атмосфері кисню.

Для встановлення кореляції між фазовими особливостями складних оксидів та вибраною методикою було, як приклад, синтезовано сполуку з $x = 0,147$ як цитратним, так і класичним твердофазним методом. При цьому в керамічному методі як вихідні реагенти використовувались Y_2O_3 (ч.д.а.), $BaCO_3$ (х.ч.), NiO (х.ч.), ZnO (х.ч.).

Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ($Cu_{K\alpha}$ – випромінювання $\lambda = 0,15406\text{ nm}$, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Мікроструктуру полікристалічних зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу Hitachi S-2400. Вміст нестехіометричного кисню визначався стандартним методом йодометричного титрування [16]. Електронні спектри дифузного відбиття в інтервалі $12500 - 28570\text{ cm}^{-1}$ знімали на спектрофотометрі UV/VIS Varian Cary 5000. Електропровідність одержаних складних оксидів при кімнатній температурі досліджували методом височастотної імпедансної спектроскопії. Імпедансна годографи $Z' = f(Z'')$, де Z' , Z'' – дійсна та уявна частина комплексного опору системи ($Z = Z' - jZ''$), j – уявна одиниця) отримували на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот $10^2\text{--}10^7\text{ Гц}$. Як електроди використовували струмопровідний лак, який наносився на плоскі поверхні таблеток. Розрахунок значень діелектричної

Таблиця 1

Фазові особливості та результати хімічного аналізу складних оксидів в системі $YBa_2Ni_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$

Ступінь заміщення, x	Фазова індивідуальність	Домішкові фази	Ni^{n+}
0,147 (золь-гель)	гетерофазний	Y_2BaNiO_5 , $BaNiO_{2,5-\delta}$, $Ni_{1-x}Zn_xO$	2,55(2)
0,147 (тв. фазний)	гетерофазний	$BaNiO_{2,5-\delta}$, $Ni_{1-x}Zn_xO$, $BaCO_3$, Y_2O_3	2,56(2)
1,5	гетерофазний	$YBa_2NiZn_2O_{7-\delta}$, NiO	2,28(2)
1,75	гетерофазний	$YBa_2NiZn_2O_{7-\delta}$, NiO	2,09(2)
2,0	однофазний	—	2,36(2)
2,25	однофазний	—	2,00(2)
2,5	однофазний	—	2,00(2)
2,75	гетерофазний	$YBa_2Ni_{0,5}Zn_{2,5}O_{7-\delta}$, ZnO	2,00(2)

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки однофазних зразків

Сполука	Просторова група	Параметри елементарної комірки		
		a , нм	c , нм	V , нм ³
$YBa_2NiZn_2O_{6,68}$	$I4/m$	1,3738(7)	0,5703(9)	1,076(6)
$YBa_2Ni_{0,75}Zn_{2,25}O_{6,5}$	—//—	1,3689(6)	0,5697(4)	1,067(5)
$YBa_2Ni_{0,5}Zn_{2,5}O_{6,5}$	—//—	1,3638(5)	0,5691(6)	1,058(6)

провідності та питомої електропровідності здійснювався за формулами, наведеними в [17].

II. Результати експерименту та їх обговорення

За допомогою РФА було визначено, що утворення однофазних продуктів відбувається в концентраційному інтервалі $2,0 \leq x \leq 2,5$ (табл. 1). При збільшенні вмісту цинку на дифрактограмах спостерігається поява додаткових піків, які відповідають фазі ZnO . Для зразків з $x \leq 1,75$ зафіксовано рефлекси, що свідчать про присутність домішки NiO .

Рентгенографічні дослідження показали, що утворення сполуки по типу фази $Y123$ не відбувається. Як при твердофазному, так і при золь-гель синтезі на дифракційних картинках присутні суміші фаз. Зокрема, для зразку в системі з $x = 0,147$, отриманого цитратним методом, суміш складається із Y_2BaNiO_5 (JCPDS № 00-047-0090), $BaNiO_{2,5}$ (JCPDS № 00-047-0089) та твердого розчину $Ni_{1-x}Zn_xO$ (JCPDS № 01-075-0270). Для зразка такого ж складу, одержаного за твердофазною технологією, наявні ще й сліди $BaCO_3$ (JCPDS № 00-041-0373) й Y_2O_3 (JCPDS № 00-041-1105).

Підтвердити фазовий склад для сполуки з $x = 0,147$ вдалося також з допомогою імпедансної спектроскопії. На рис. 1 приведені імпедансні спектри нікелату, отриманого золь-гель (а) та твердофазним (б) методами. Зв'язок із ємністю розраховувався із співвідношення $\omega RC = 1$, де ω , R вимірювали з максимуму дуги на кривих годографів

імпедансу [18]. На графіку (а) спостерігається лише одна дуга з ємністю $C \sim 6 \cdot 10^{-11}$ Ф, що підтверджує існування що підтверджує існування домішкової фази [19]. А на графіку (б) можна виділити дві складові величини із ємностями $C_1 \sim 7 \cdot 10^{-11}$ Ф (ліва дуга) та $C_2 \sim 1 \cdot 10^{-8}$ Ф (права). Останнє значення характеризує опір міжзеренних границь.

Однофазні зразки досліджуваної системи були проіндексовані в тетрагональній сингонії (табл. 2). Як видно із табл. 2, кристалографічні параметри a , c та V зменшуються симбатно до вмісту нікелю у сполуках.

Морфологію та розміри кристалітів було досліджено з допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Зерна всіх сполук є однаковими за формою і нагадують брусочки з лінійним розміром близько 2 мкм (рис. 2). Це дозволяє часточкам компактно розміщуватися одна відносно іншої, утворюючи таким чином щільну, з мінімумом пор кераміку.

З метою визначення валентного стану нікелю було проведено йодометричне титрування. Результати дослідження показали, що при малих ступенях заміщення в зразках відсутній Ni^{3+} , однак при поступовому збільшенні x його вміст збільшується (табл. 1).

Вивчення електронних спектрів дифузного відбиття дозволило встановити координаційне оточення нікелю і підтвердити тим самим результати дифракційного експерименту. Слід відмітити, що колір синтезованих нікелатів-цинкатів змінюється від світло-коричневого до сіро-зеленого в залежності від ступеня заміщення. Типовий електронний спектр дифузійного відбиття сполук ряду $YBa_2Ni_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ приведено на рис. 3.

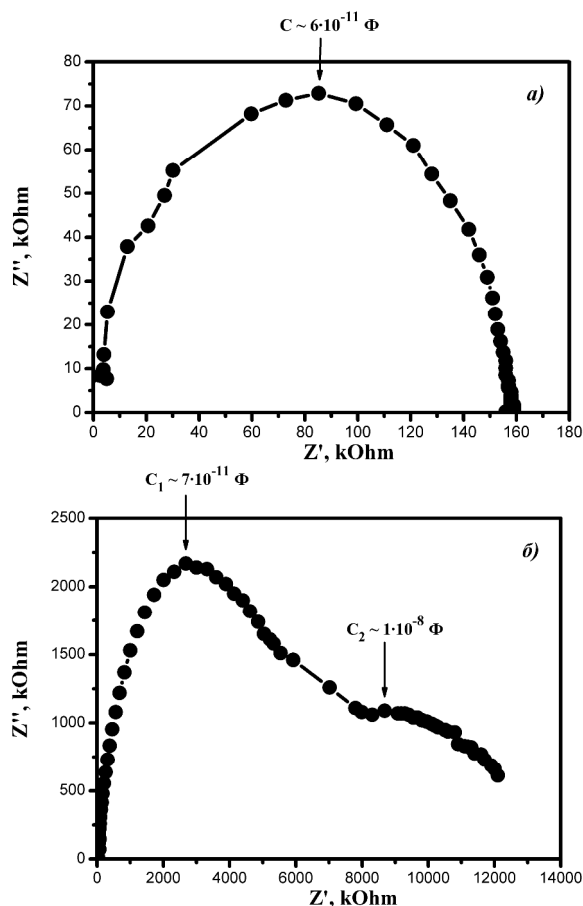
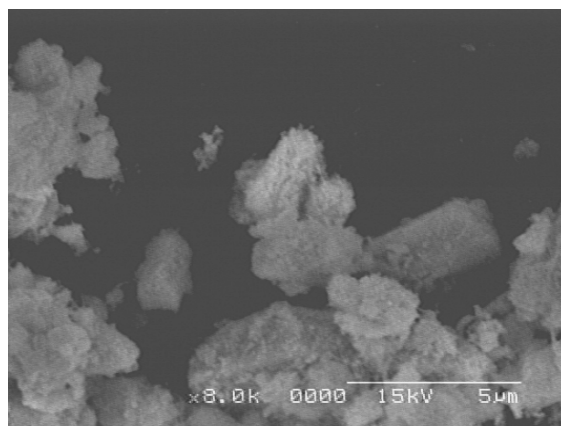


Рис. 1. Годографи імпедансу для зразку з $x = 0,147$, отриманого золь-гель (а) та твердофазним методами (б).

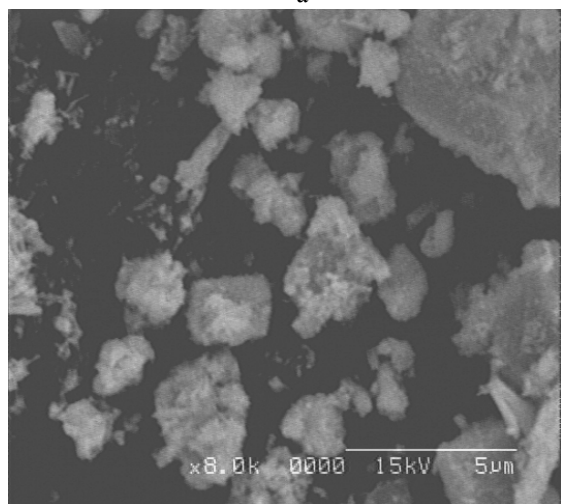
З рис. 3 видно, що на оптичному спектрі спостерігаються три інтенсивні смуги поглинання, інтегральна інтенсивність яких в області гомогенності зростає пропорційно вмісту нікелю. Інтерпретацію та віднесення смуг здійснювали з урахуванням п'ятикратної координації іону Ni^{+2} з локальною симетрією C_{4v} [14]. За таких умов основний стан $Ni^{+2} \ ^3F$ розщеплюється на п'ять термів: 3B_1 , 3A_2 , 3B_2 , $^3E(F)$ та $^3E(P)$. Експериментально вдалося зафіксувати лише три найбільш інтенсивні переходи, а саме: $^3B_1 \rightarrow ^3E(F) - 12970 \text{ см}^{-1}$, $^3B_1 \rightarrow ^3A_2(P) - 18520 \text{ см}^{-1}$ та $^3B_1 \rightarrow ^3E(P) - 22220 \text{ см}^{-1}$.

Оскільки зразки, що досліджувалися, демонструють високі значення опору, то для вивчення їх електрофізичних властивостей при кімнатній температурі було використано імпедансну спектроскопію. Вивчення відгуку системи на збуджуючий синусоїдальний сигнал малої амплітуди дозволяє детально досліджувати процеси переносу заряду в матеріалі, які пов'язані з поляризаційними ефектами.

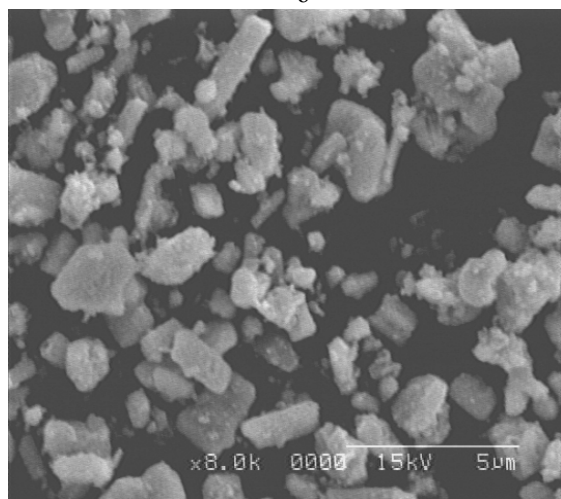
На рис. 4 приведені годографи опорів (діаграми Найквіста) зразків із різним значенням x . На їх основі обчислені частотні залежності діелектричної проникливості та питомої електропровідності. Як правило, імпедансний спектр полікристалічного матеріалу в комплексній площині має дві дуги, що свідчить про вклад в загальну провідність матеріалу



а



б



в

Рис. 2. СЕМ-фото зразків системи $YBa_2Ni_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$: $x = 2,5$ (а); $x = 2,25$ (б); $x = 2,0$ (в).

об'єму зерен та їх границь. Це можна спостерігати для зразку з $x = 1,75$ на рис. 4. Однак у випадку решти складів вдалося зафіксувати лише одну дугу, що може бути обумовлено їх високою однорідністю. В цілому в області гомогенності відбувається зменшення опору пропорційно вмісту нікелю у сполуках, що свідчить про наростання ефективного

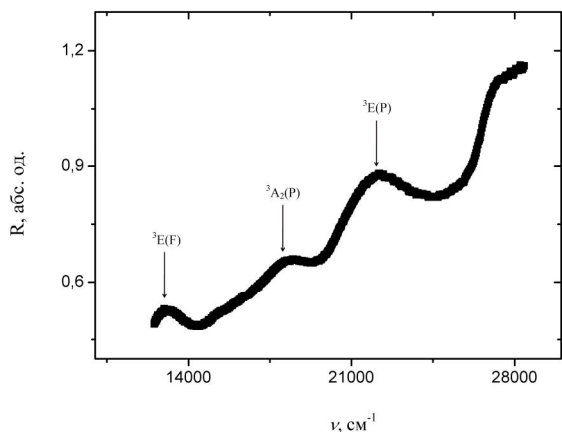


Рис. 3. Типовий електронний спектр дифузного відбиття сполук ряду $\text{YBa}_2\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$.

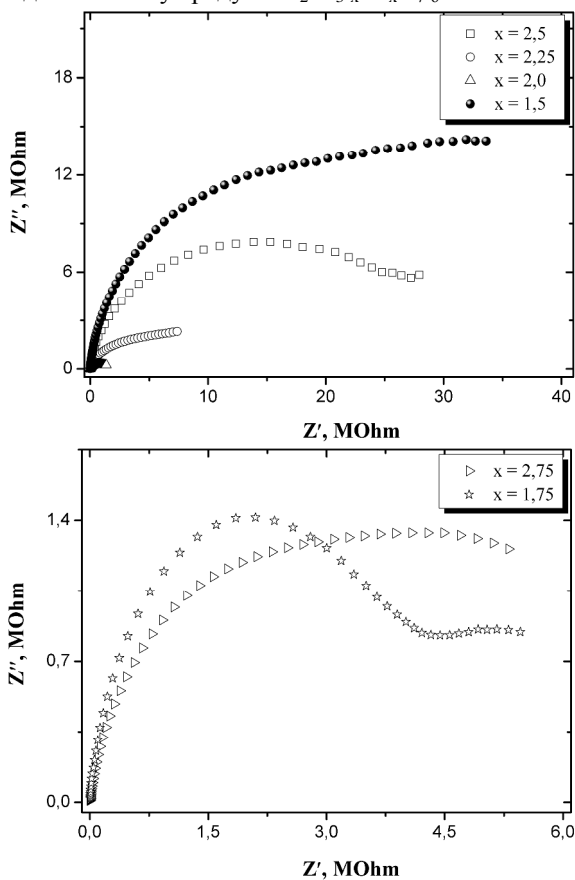


Рис. 4. Імпедансні спектри для системи $\text{YBa}_2\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$ з різним значенням ступеня заміщення x .

перекриття енергетичних зон.

Головною тенденцією зміни діелектричної проникливості ϵ для всіх складів є те, що її значення зменшуються із збільшенням частоти, як показано на рис. 5. Цю залежність електричних властивостей можна якісно пояснити, якщо припустити, що поляризаційний процес в нікелатах-цинкатах обумовлюється електронним обміном $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} + e^-$, внаслідок якого виникає локальне зміщення електрона в напрямку прикладеного електричного поля [17]. Ці зміщення визначають поляризацію складнооксидного матеріалу, яка призводить до

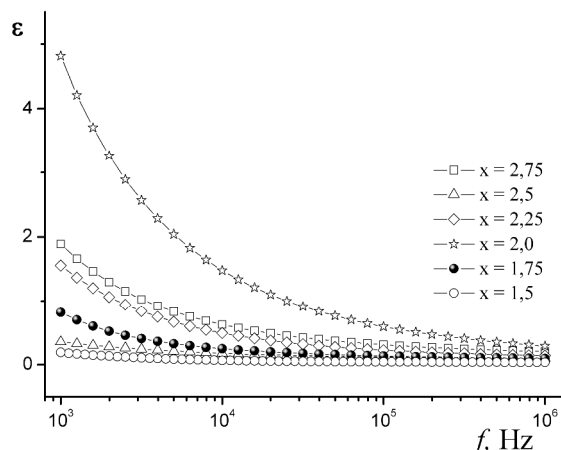


Рис. 5. Частотна залежність діелектричної проникливості для сполук ряду $\text{YBa}_2\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$.

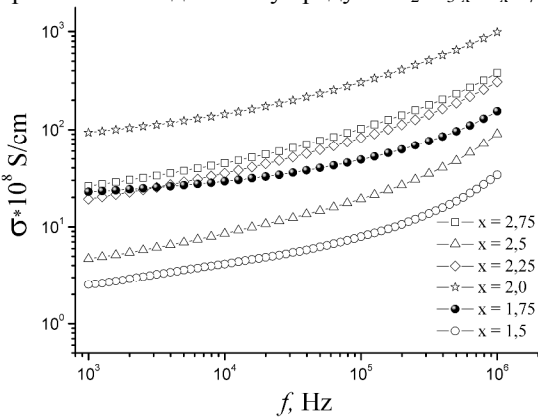


Рис. 6. Частотна залежність логарифму питомої електричної провідності для оксидних композицій ряду $\text{YBa}_2\text{Ni}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$.

пониження поля всередині зразка. Зменшення поляризації (діелектрична стала ϵ) із збільшенням частоти має місце тому, що при певній частоті електричного поля електронний обмін між Ni^{2+} та Ni^{3+} не здійснюється завдяки прикладеному полю. Таким чином, діелектрична стала може поступово зменшуватись із збільшенням частоти. Аналіз рис. 5 показує, що характер зміни частотних властивостей діелектричної проникливості в нікелатах-цинкатах в основному залежать від їх фазового складу та ступеня заміщення x .

Аналіз частотної залежності питомої електропровідності σ зразків (рис. 6) показав, в області частот більше, ніж 10^4 Гц вона зростає з частотою та добре описується рівнянням

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{ac} + A\omega^n,$$

де σ_{ac} – питома електропровідність, виміряна при постійній силі струму; $\omega = 2\pi f$ – кругова частота; A та n – параметри, які залежать від температури та складу [20].

Якщо врахувати, що в змінному електричному полі при певній частоті вимірювального сигналу відбувається «шунтування» високоомних міжзеренних границь полікристалу. В області достатньо високих частот ємнісний (реактивний) опір стає набагато меншим від активного. Внаслідок цього електропровідність всього полікристалу

визначається властивостями зерен, а впливом міжзеренногопотенціального бар'єру на межі «зерно-границя» можна знехтувати. В літературі така високочастотна зміна електропровідності дістала назву «універсального динамічного відгуку» [21].

В низькочастотній області електропровідність зростає симбатно з частотою. Така залежність є типовою і, як повідомляється в [22], може бути пов'язана з утворенням просторового заряду на гальмуючих електродах. Оскільки при зменшенні частоти все більше число носіїв заряду акумулюється на межі поділу фаз між електродом та оксидним матеріалом, то це і призводить до падіння провідності у низькочастотній області.

Варто зауважити, що по мірі збільшення ступеня заміщення x в області гомогенності спостерігається зменшення діелектричної проникливості та питомої електричної провідності складних оксидів, що вказує на зростання їх провідних властивостей зі збільшенням вмісту нікелю.

Висновки

Таким чином, в системі Y – Ba – Ni – Zn – O з використанням золь-гель (цитратного) методу одержано однофазні сполуки $YBa_2Ni_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ при

$2,0 \leq x \leq 2,5$. Поза межами області гомогенності при більших x формуються домішкові фази, збагачені цинком (ZnO), а при менших x – збагачені нікелем (NiO, $BaNiO_{2,5}$). Складний оксид з $x = 0,147$ в досліджуваних умовах не утворюється, а відбувається його термічний розклад на Y_2BaNiO_5 , $BaNiO_{2,5}$ та твердий розчин $Ni_{1-x}Zn_xO$ у випадку цитратної технології, а при твердофазній з'являються ще й $BaCO_3$ та Y_2O_3 . Методом імпедансної спектроскопії показано, що за кімнатної температури при збільшенні значення x в області гомогенності спостерігається зменшення діелектричної проникливості ϵ та питомої електропровідності σ складних оксидів.

Фесич І.В. – інженер II категорії кафедри неорганічної хімії хімічного факультету;

Солопан С.О. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Дзязько О.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії хімічного факультету;

Неділько С.А. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету.

- [1] И.Б. Хайбуллин, В.Ю. Петухов, В.А. Жихарев и др. Синтез высокотемпературных сверхпроводящих слоев // *Российский химический журнал*, **45**(5 – 6), сс. 102 – 106 (2001).
- [2] J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceh et al. Structural and physical properties of the metal (M) substituted $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ perovskite // *Physical Review B*, **37**(13), pp. 7458 – 7469 (1988).
- [3] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas et al. Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ // *Physical Review B*, **41**(4), pp. 1863 – 1877 (1990).
- [4] J. Figueras, T. Puig, A.E. Carrillo et al. In-plane Mg doping in $YBa_2Cu_3O_7$: influence on the superconducting anisotropy // *Superconductor Science and Technology*, **13**(7), pp. 1067 – 1074 (2000).
- [5] Y.X. Zhou. *Fabrication and characterization of doped YBCO large grains*. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Hong Kong Baptist University, (2001).
- [6] R. Michalak, G.V.M. Williams, J.L. Tallon et al. NMR and NQR studies of impurities in high-temperature superconducting cuprates // *Physica B: Condensed Matter*, **281-282**, pp. 912-913 (2000).
- [7] B.M. Wang, J.F. Qu, Y.Q. Zhang et al. Ultrasonic study on $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ // *Superconductor Science and Technology*, **20**(6), pp. 564-568 (2007).
- [8] L. Zhang, Y.Z. Wang, Y.J. Cui et al. Unknown phase transitions, superconductivity and structural blocks in $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ // *Superconductor Science and Technology*, **21**(2), pp. 1-6 (2008).
- [9] S.G. Ovchinnikov. Role of zinc and nickel impurities in high-temperature superconductors // *Physics of the Solid State*, **41**(4), pp. 534-538 (1999).
- [10] J. Thiel, S.N. Song, J.B. Ketterson et al. Oxide ion vacancies, valence electrons and superconductivity in mixed-metal oxides // *Chemistry of High-Temperature Superconductors*, **17**, pp. 173-180 (1987).
- [11] M. ElMassalamia, A. Elzubaira, H.M. Ibrahim et al. Structural and magnetic properties of $YBa_2Fe_3O_{7+x}$ Fe-based 1-2-3 ceramic oxide // *Physica C: Superconductivity*, **183**(1-3), pp. 143-148 (1991).
- [12] W. Wong-Ng, R.S. Roth, T.A. Vanderah et al. Phase equilibria and crystallography of ceramic oxides // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **106**(6), pp. 1097-1134 (2001).
- [13] J.A. Kaduk. Crystal structures and reference powder patterns of BaR_2ZnO_5 (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, and Tm) // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **104**(2), pp. 147-171 (1999).
- [14] J.M. Martín Llorente, E. Rodriguez, R.S. Puche. Optical absorption spectra of $Y_2BaNi_{1-x}Zn_xO_5$ ($0 \leq x < 1$) // *Spectroscopy Letters*, **25**(1), pp. 49-54 (1992).
- [15] H.C. Gupta and V. Sharma. Interatomic forces in Pnma, Immm, P4/mbm and I4/mcm phase of R_2BaMO_5 (R = Yttrium or Lanthanides; M= Ni, Cu or Zn) // *Journal of Physics*, **92**, pp. 012163(1-4) (2007).

- [16] В.А. Куличенко, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю, кобальту // *Вісник Київського університету*, **33**, сс. 130-132 (1996).
- [17] Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, В.В. Угорчук. Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(3), сс. 486-493 (2007).
- [18] M.A. Arillo, M.L. Lopez, E. Perez-Carpe et al. Crystal structure and electrical properties of LiFeTiO₄ spinel // *Solid State Ionics*, **107**(3-4), pp. 307-312 (1998).
- [19] Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. *Импедансная спектроскопия электролитических материалов*. Изд-во УрГУ, Екатеринбург. 70 с. (2008).
- [20] Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев и др. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов (1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃ - xLaMg_{1/2}Ti_{1/2}O₃ // *Физика твердого тела*, **50**(3), сс. 472-478 (2008).
- [21] M.M. Ahmad, K. Yamada, T. Okuda. Fluoride ion diffusion of superionic PbSnF₄ studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy // *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**(30), pp. 7233-7244 (2002).
- [22] С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // *Вестник ДВО РАН*, **5**, сс. 6-16 (2006).

I.V. Fesych¹, S.O. Solopan², A.G. Dziuzko¹, S.A. Nedilko¹

Synthesis, Optical and Electrical Properties of Complex Oxides in the System Y – Ba – Ni – Zn – O

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine, e-mail: fesych@univ.kiev.ua

²V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS,
32-34 Palladina Ave., 03680 Kyiv, Ukraine

In the system Y – Ba – Ni – Zn – O phase formation of complex oxides were investigated. X-ray analysis shows that the field of solid solution existence in the system is within the interval of $2,0 \leq x \leq 2,5$. Single-phase samples were indexed in tetragonal singony. Additional peaks were shown to observe in X-ray spectra at larger x values. These packs are attributed to ZnO phase. Increase of nickel amount causes appearance of reflexes, which correspond to Y₂BaNiO₅ and BaNiO_{2,5} phases. It was found that oxygen surrounding of nickel is five in the solid solution of YBa₂Ni_{3-x}Zn_xO_{7-δ} ($2,0 \leq x \leq 2,5$). Treatment of impedance spectroscopy data allows us to confirm that increase of nickel content results in improvement of conductive properties of complex oxides.

Key words: isoelectron analogues, sol-gel method, diffuse reflectance spectrum, impedance spectroscopy.