

Е.К.Жумадилов

Карагандинский государственный технический университет

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ

$\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba)

Жаңа ферриттердің $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba) электрофизикалық қасиеттері зерттелді. Электрөткізгіштіктің 300–400 К ауқымындағы температураға тәуелділігі алынды. Тәжірибелік мәліметтерден әрбір қосылыстар үшін $\lg \sigma = f(1/T)$ тәуелділіктің сызықтық бөлігінен рұқсат етілмеген зоналардың ені есептелді және активтену энергиясы бағаланды. Динамикалық калориметрдің көмегімен 198–673 К ауқымында аталған қосылыстардың жылу сыйымдылығы анықталды. $C_p^0 = f(T)$ тәуелділік сызбасында $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ және $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ ферриттері үшін аномалдық эффектілер байқалды. $C_p^0 = f(T)$ тәуелділігін сипаттайтын теңдеу шығарылды.

The electrophysical properties of new ferrites $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba) have been analyzed. The electroconductivity dependences with temperature range from 300–490 K have been calculated. With the help of experimental data from line parts of dependences $\lg \sigma = f(1/T)$ for each compound the width of prohibited zone has been calculated and the activation energy has been estimated. The heat of this compound has been analyzed with the dynamic calorimetric method with interval 198–673 K. There were anomalous effects in the graphs $C_p^0(T)$ of ferrite $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ and $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ dependences. The equation describing the dependences $C_p^0 = f(T)$ has been deduced.

Сложные оксидные соединения — манганиты состава LnMMnO_3 с перовскитоподобной структурой, содержащие ионы редкоземельных металлов, обнаруживающие колоссальное магнетосопротивление [1], отличаются также сильным изменением электрического сопротивления материалов при воздействии магнитного поля. Большой интерес вызывают сверхпроводящие купраты типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2], а также феррокупраты LnBaCuFeO_5 , описанные в [3]. Это вызвано уникальным сочетанием физических и физико-химических свойств, которые могут найти широкое применение при создании материалов многофункционального назначения.

В настоящей работе изучены температурные зависимости электропроводности новых керамических образцов состава $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba), на линейных участках зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ определена ширина запрещенной зоны и оценена энергия активации, приведены результаты экспериментального определения теплоемкости в интервале 198–673 К, выведены уравнения зависимостей $C_p^0 = f(T)$.

Как известно [4], электропроводность полупроводников определяется проводимостью двух видов носителей — электронов и дырок — и описывается уравнением:

$$\sigma = ne^- \mu_- + pe^+ \mu_+, \quad (1)$$

где n и p — концентрация электронов и дырок; e^- и e^+ — заряды; μ_- и μ_+ — подвижности. Если для чистейшего полупроводника концентрации электронов и дырок одинаковы ($n = p$), заряды также одинаковы по абсолютной величине ($|e^-| = |e^+|$), то вклад в электропроводность определяется их подвижностями.

В зависимости от типа полупроводника (электронного или дырочного) электропроводность определяется концентрацией электронов или дырок.

Для сравнительно узкого интервала температур подвижности носителей изменяются незначительно, т.е. электропроводность определяется главным образом концентрацией носителей. Таким образом, температурная зависимость электрической проводимости должна выражаться функцией энергии активации:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_A/2kT). \quad (2)$$

Отсюда вытекает, что $\lg \sigma$ является в первом приближении линейной функцией обратной температуры:

$$\lg \sigma = -Q/T + \lg \sigma_0, \quad (3)$$

где Q пропорциональна энергии активации ΔE_A .

На рисунках 1–3 представлены температурные зависимости электропроводности для трех соединений $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$, где Me — Ca (рис. 1), Sr (рис. 2), Ba (рис. 3), в интервале 300–500 К. Экспери-

ментальные результаты получены по двухэлектродной схеме на плоских таблетках диаметром 10 мм, электроды нанесены вжиганием серебряной пасты.

На всех графиках зависимость $\lg \sigma$ от обратной температуры ($10^4/T$, К) выражается прямыми линиями в пределах, где энергия активации ΔE_A и подвижности μ постоянны.

Для всех соединений по экспериментальным данным рассчитаны ширина запрещенной зоны и температурный коэффициент сопротивления.

$\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$: в интервале 320–370 К ширина запрещенной зоны 1,00 эВ, в интервале 390–500 К $\Delta E = 1,35$ эВ, в интервале 370–390 К наблюдается уменьшение электропроводности, т.е. положительный температурный коэффициент сопротивления α_T , равный $+0,01 \text{ K}^{-1}$.

$\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$: в интервале 300–410 К $\Delta E_A = 2,00$ эВ, на участке 460–490 К $\Delta E_A = 1,37$ эВ и в диапазоне 410–460 К $\alpha_T = +0,14 \text{ K}^{-1}$.

$\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$: для участка 330–390 К $\Delta E_A = 0,9$ эВ, 420–490 К $\Delta E_A = 2,05$ эВ, 400–420 К $\alpha_T = +0,02 \text{ K}^{-1}$.

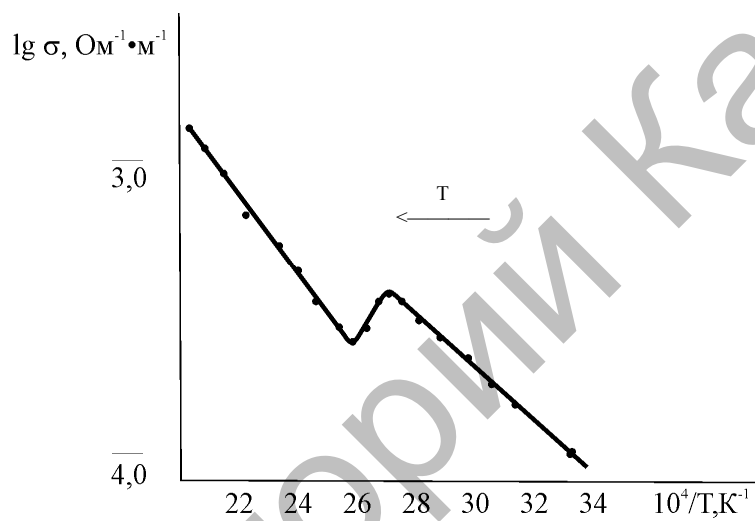


Рис. 1. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры для феррита кальция $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$

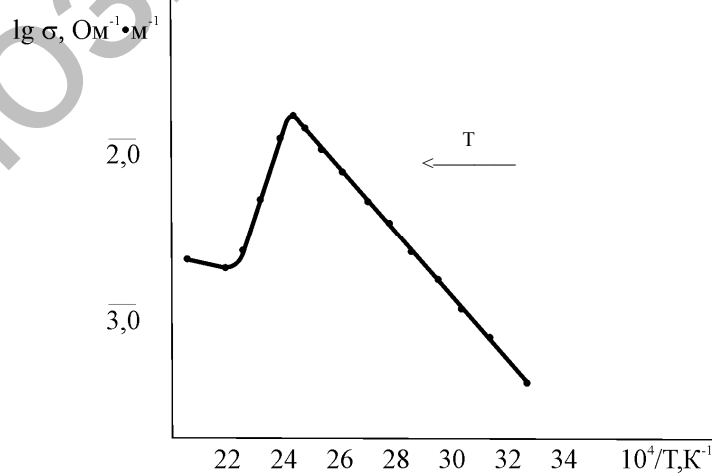


Рис. 2. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры для феррита стронция $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$

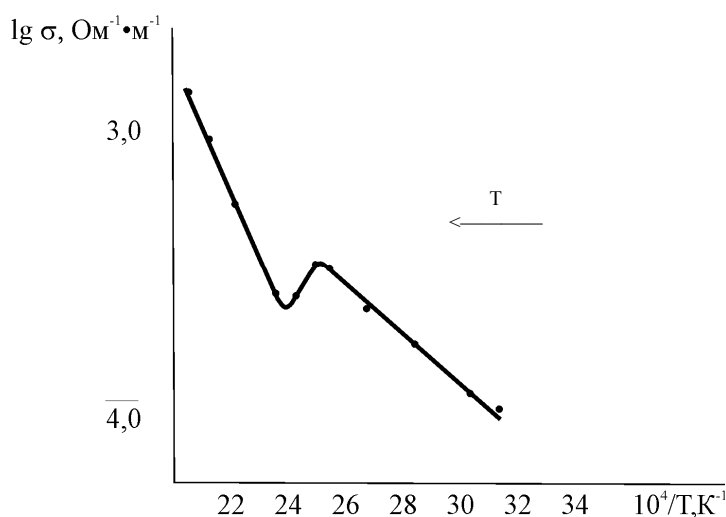


Рис. 3. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры для феррита бария $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$

Так как энергия активации ΔE_A гораздо меньше, чем ширина запрещенной зоны ΔE_A , то и наклон в зависимости $\lg \sigma = f(10^4/T)$, отвечающий примесной проводимости, должен быть меньше, чем отвечающий «собственной» проводимости чистого полупроводника. Действительно, для $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ и $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ это наблюдается. Рассмотрение температурной зависимости электрической проводимости для указанных соединений приводит к выводу, что переход от области примесной проводимости (низкотемпературная часть) к области собственной проводимости проявляется S-образным участком.

S-образный участок обусловлен тем, что электроны донорной примеси полностью переброшены в зону проводимости (или электроны валентной зоны на акцепторные уровни) при более низкой температуре и с приближением к S-образному участку полупроводник как бы вступил в область насыщения, т.е. концентрация электронов с ростом температуры остается неизменной.

Поскольку $dn/dT \rightarrow 0$, то с дальнейшим увеличением температуры падающая подвижность сначала сдерживает рост проводимости, а затем меняет знак $d\sigma/dT$ — электропроводность начинает падать (положительный температурный коэффициент сопротивления). При достаточном приближении к области собственной проводимости температурный коэффициент электропроводности вновь становится положительным за счет быстрого роста с температурой концентрации собственных носителей.

Для $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ наблюдается отступление от этой закономерности. В интервале 410–460 К в зависимости $\lg \sigma = f(10^4/T)$ происходит достаточно резкий перелом. Этот эффект наблюдается в существенно большем температурном диапазоне (50 К), и положительный температурный коэффициент сопротивления α_T гораздо выше ($0,14 \text{ K}^{-1}$), чем для $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\alpha_T = +0,01 \text{ K}^{-1}$) и для $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\alpha_T = +0,02 \text{ K}^{-1}$). По-видимому, это можно связать с какими-то существенными структурными изменениями. Следует отметить также, что в низкотемпературной области ширина запрещенной зоны гораздо выше ($\Delta E = 2,0 \text{ эВ}$), чем для феррита кальция (1,0 эВ) и феррита бария (0,9 эВ).

Теплоемкость ферритов исследовали в интервале температур 198–673 и 298,15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Опыты проводились в режиме монотонного нагрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду при перепадах температур между образцом и средой 3–30 К. При таких перепадах температур измеряются времена запаздывания температуры на тепломере. Следует отметить, что значение перепада температуры определяется величиной теплового потока. Измерительная схема прибора обеспечивает измерения уровня температур в фиксированных точках через 25 К. Применение прибора ограничивается объемной теплоемкостью $C_p^0 = 10 \times 10^6 \text{ Дж/К}\cdot\text{м}^3$. Тепломером являлся преобразователь теплового потока, который обеспечивал измерения потоков, выравнивал температуру поверхности образца, давал возможность проводить градуировку непосредственно в тепловом блоке для учета погрешностей. Хладагентом служил жидкий азот. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часа. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10,0 \%$.

При наших исследованиях систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. О достоверности полученных значений теплоемкости может свидетельствовать тот факт, что опытное значение стандартной теплоемкости арсената натрия Na_3AsO_4 , определенное нами, равно $169,1 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, что удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной ($170,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$), приведенной в справочнике [5]. Кроме того, работа калориметра проверена путем определения теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p^0(298,15) \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, равное $76,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, удовлетворительно согласуется с его справочной рекомендованной величиной, равной $79,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Эти данные показывают не только достоверность полученных результатов, но и пренебрежимо малое значение систематической ошибки, как, например, измерение погрешности температуры.

На основании полученных экспериментальных данных на рисунках 4–7 представлены графики зависимостей молярных теплоемкостей ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ [6]: рисунок 4 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$, рисунок 5 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$, рисунок 6 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$, рисунок 7 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$.

Для $\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ и $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ зависимость $C_p^0(T)$ носит монотонный характер (рис. 4, 5), тогда как для ферритов стронция и бария (рис. 6, 7) наблюдаются λ -образные пики, относящиеся, вероятно, к фазовым переходам II рода. Природа фазового перехода II рода связана с электронными переходами, т.е. эффектами Шоттки, катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, магнитных моментов ферритов. При превращениях II рода ферриты поглощают дополнительную теплоту в некотором интервале температур, что и вызывает аномальное увеличение теплоемкости. При температуре максимума кривой теплота не поглощается.

Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

На основании полученных экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости ферритов (табл.).

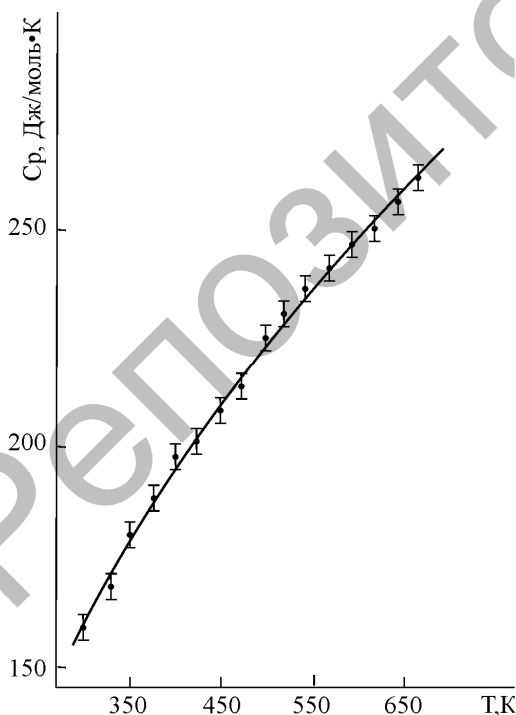


Рис. 4. Зависимость теплоемкости $\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

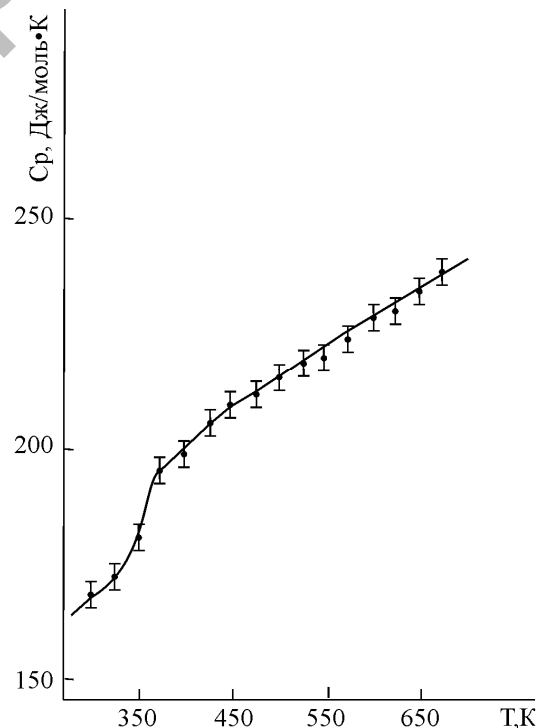


Рис. 5. Зависимость теплоемкости $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

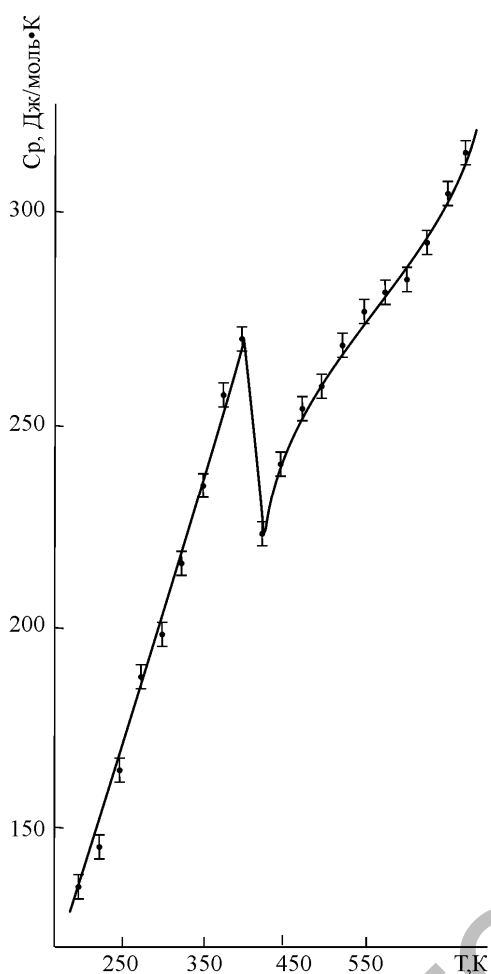


Рис. 6. Зависимость теплоемкости $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

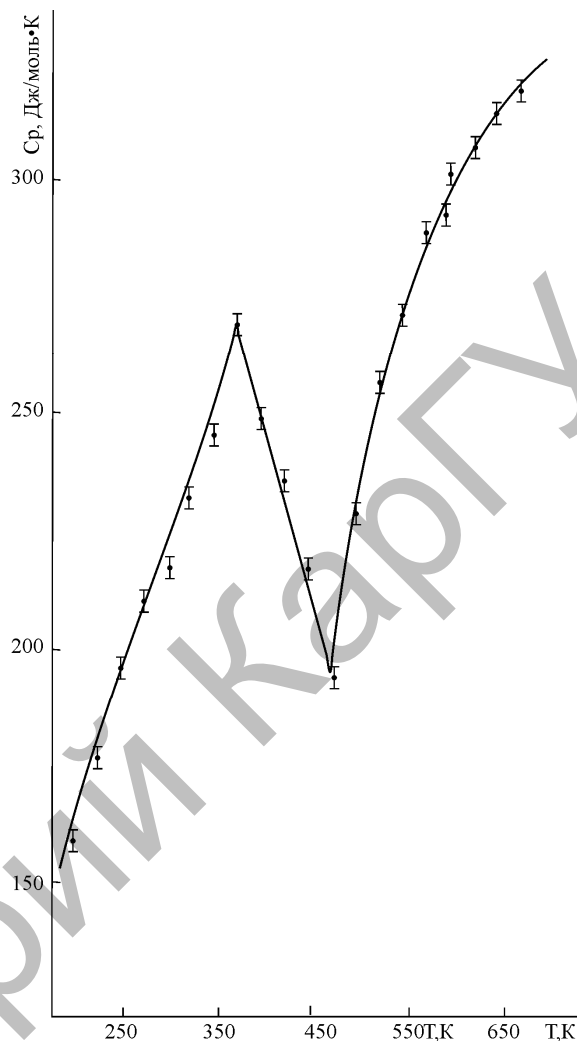


Рис. 7. Зависимость теплоемкости $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

Т а б л и ц а

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей ферритов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$	$131,2 \pm 9,1$	$202,7 \pm 14,1$	$27,3 \pm 1,9$	298,15–673
$\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$	$201,5 \pm 14$	$70,0 \pm 5,1$	$47,3 \pm 3,2$	298,15–673
$\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$	$18,7 \pm 1,3$	$640,8 \pm 45,6$	$3,7 \pm 0,3$	198–398
	$1033,1 \pm 73,4$	$-(1914,0 \pm 136,1)$	–	398–423
	$140,9 \pm 10,0$	$284,4 \pm 20,2$	$67,5 \pm 4,8$	423–673
$\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$	$82,0 \pm 5,5$	$524,6 \pm 35,4$	$10,9 \pm 0,7$	198–373
	$552,4 \pm 37,2$	$-(757,5 \pm 51,0)$	–	373–473
	$781,2 \pm 52,7$	$-(385,6 \pm 26,0)$	$905,3 \pm 61,0$	473–673

Сопоставление результатов электрофизических и термодинамических исследований показывает, что температуры фазовых переходов совпадают в пределах погрешностей измерений. Следует отметить, что если калориметрические измерения на ИТ-С-400 обеспечивают измерение температур через интервал в 25 К, то электрофизические характеристики фиксировались через 5 К. Хотя по термоди-

намическим данным для образца $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5.5}$ четко обозначенного фазового перехода и не наблюдается (рис. 5), но в области температур 390–430 К имеется излом зависимости $C_p(T)$.

Список литературы

1. Крылова И.В. Экзоэмиссия вблизи фазовых переходов эпитаксиальных плёнок манганитов с колоссальным магнетосопротивлением // Известия РАН. Сер. хим. — 2001. — № 3. — С. 343.
2. Третьяков Д.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 1. — С. 3.
3. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана бария // Журнал неорганической химии. — 2008. — Т. 53. — № 4. — С. 579.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. — 791 с.
5. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — Вып. 10. — Ч. 1. — М., Наука. — 300 с.
6. Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Едидильбаева С.Т., Касенова Ш.Б. Термодинамические свойства ферритов $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5.5}$ // Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов: Материалы науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию со дня рожд. проф. Х.К. Оспанова / Вестник КазНУ. Сер. хим. — 2002. — № 3. — С. 21–22.

УДК 547.314:544.18

О.П.Лойко¹, А.И.Халитова¹, Б.И.Тулеев²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²АО Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА С ЖЕЛЕЗОМ (III)

Сулы-этанолды ортада кверцетиннің темірмен (III) әрекеттесу реакциясы зерттелді. Кешеннің ұтымды шарттары, оның құрамы мен тұрақтылық константасы анықталды. Компьютерлік биоскрининг бойынша табылған қосылыстың жаңа биологиялық белсенділіктері айқындалды.

Reaction of interaction quercetine with iron (III) in water-ethanol media is studied. Optimum conditions of a complex formation have been found, the structure and a constant of its stability is certain. As a result of computer bioscreening a number of produced compound new biological activities has been revealed.

Как известно, Республика Казахстан в настоящее время находится в достаточно сильной зависимости от импорта лекарственных средств. Такое положение дел требует интенсификации научных работ в области поиска и создания новых высокоэффективных биологически активных веществ широкого спектра действия. Исследования в данном направлении являются актуальными также по причине возникновения новых заболеваний и из-за привыкания или появления аллергии к постоянно применяемым препаратам.

Среди природных соединений наибольшее практическое применение в медицине и пищевой промышленности находят флавоноиды, отличающиеся избирательностью фармакологического действия и высокой реакционной способностью [1]. Широкое изучение фенольных соединений [2–4] показало, что вещества данной группы обладают антимикробной и противовирусной активностью; эстрогенным, жаропонижающим и мочегонным действием; могут выступать в качестве радиопротекторов и радиопотенцирующих средств; оказывают положительное влияние на метаболизм печени, усиливая желчеотделение и повышая детоксикационную функцию организма.

Присутствие ионов металла является одним из факторов, определяющих эффективность действия флавоноидов в биологической среде [5–6]. Предполагается, что биологическая активность органического лиганда может быть увеличена, когда он скоординирован с приемлемым металл-ионом.

Химическая модификация флавоноидов может привести к появлению новых видов активности данных соединений. Одной из основных проблем при модификации природных биологически активных веществ является выбор наиболее эффективного пути с точки зрения выхода и технологичности исходного соединения.