

УДК 546.64.43.55

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).3)

С. Неділько, д-р хім. наук,  
О. Дзязько, д-р хім. наук,  
Т. Войтенко, канд. хім. наук,  
М. Зеленько, канд. хім. наук,  
zelikus@ukr.net  
І. Фесич, канд. хім. наук,  
О. Іванов, студ.,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

## ТВЕРДІ РОЗЧИНИ ЗАМІЩЕННЯ КУПРАТУ НЕОДИМУ СУБМІКРОННОЇ ДИСПЕРСНОСТІ

*Синтезовано тверді розчини  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  де  $x = 0-0.9$ , золь-гель методом. Визначено параметри кристалічної ґратки та температури переходу до надпровідного стану для синтезованих сполук. Досліджено залежність параметрів і виду симетрії кристалічної ґратки систем від ступеня заміщення  $x$ . Встановлено, що зразки, отримані золь-гель методом є однофазними. Незаміщений зразок  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  є однофазним, має орторомбічну сингонію  $o\text{-Nd}123$  і просторову групу  $Pm\bar{m}m$ . Зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  у твердих розчинах  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  де  $x = 0-0.9$ , спостерігається перехід від орторомбічної до тетрагональної фази (просторова група симетрії  $P4/mmm$ ).*

*Ключові слова: надпровідні сполуки, золь-гель метод синтезу, критична температура.*

**Вступ.** Високотемпературні надпровідні сполуки на основі рідкісноземельних елементів із перовскітоподібною структурою відіграють важливу роль у процесі створення сучасних функціональних матеріалів з особливими магнітними, надпровідними й електрофізичними властивостями [1, 2]. Потенційні можливості високотемпературних надпровідних сполук широко використовуються в мікроелектроніці, медицині, транспорті, телекомунікаційних технологіях, енергетиці тощо. Підвищена функціональність, продуктивність і надійність – рушійна сила для одержання, дослідження й застосування цього класу неорганічних функціональних матеріалів. Тверді розчини типу  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  є структурними аналогами ВТНП-купрату  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Y}123$ ). Дослідження заміщення атомів  $\text{Ba}^{2+}$  на  $\text{Nd}^{3+}$  важливе для одержання нових перспективних матеріалів, що мають різноманітні електрофізичні й магнітні властивості, а також для вдосконалення характеристик уже існуючих речовин [3, 4].

**Об'єкт і мета дослідження.** Метою цієї роботи є визначення кристалографічних параметрів і їхнього порівняння залежно від складу й температури синтезу у твердих розчинах системи  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x = 0-0.9$ .

Стехіометричні кількості вихідних реагентів  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99,0 %),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99,0 %) і  $\text{CuO}$  (99,0 %) розчинялися під час нагрівання в оцтовій кислоті. Після додавання заміщеного цитрату амонію в розрахованій кількості, суміш кип'ятили на гарячій водяній бані, до утворення гелеподібної суміші. Далі гель розкладали спочатку на піщаній бані, а потім його поступово нагрівали до 600 °С. Отримані порошки остаточно відпалювали на повітрі за 850 °С протягом 48 год і потім охолоджували до кімнатної температури. Для вивчення температурної поведінки одержані зразки відпалювали в атмосфері кисню протягом 2.5–3 год, із подальшим охолодженням на масивній мідній пластині.

Усі реактиви, що використовувалися для синтезу керамічних матеріалів, було проаналізовано на вміст катіону відповідного металу. Аналіз  $\text{CuO}$  проводився йодометричним титруванням з індикатором крохмалем. Вміст іонів  $\text{Nd}^{3+}$  визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим. Вміст катіонів  $\text{Ba}^{2+}$  визначали ваговим методом. Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [5, 6].

Процес розкладання шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу реєстрували за допомогою спектрофотометра Spectrum BXFT-IR (Perkin Elmer) у діапазоні 1200–1700  $\text{cm}^{-1}$ , використовуючи пресування таблеток із  $\text{KBr}$ .

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з  $\text{Ni}$ -фільтром. Зйомку

проводили зі швидкістю 1–4°/хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

Електроопір зразків і їхню температурну залежність в інтервалі 300–77 К вимірювали на приладі Pillar-1UM стандартним чотириконтактним методом зі швидкістю охолодження 3 К/хв. Інтервал вимірюваних опорів  $10^{-5}$ – $10^2$  Ом, точність вимірювання опору  $\pm(0,01+10^{-5}/R) \cdot 100$  %, точність вимірювання температури  $\pm 1$  °С. Дослідження проводили на зразках, що пресувались у таблетки діаметром  $\approx 15$  мм і товщиною  $\approx 2,5$  мм.

Мікроструктуру одержаних сполук вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi S-2400.

**Результати та їхнє обговорення.** За допомогою рентгенографічних досліджень встановлено, що незаміщений зразок  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  є однофазним, має орторомбічну сингонію  $o\text{-Nd}123$  і просторову групу  $Pm\bar{m}m$ . Зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  у твердих розчинах  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x = 0-0.9$ , спостерігається перехід від орторомбічної до тетрагональної фази (просторова група симетрії  $P4/mmm$ ).

Отже, підвищення ступеня заміщення неодиму  $x$  у твердих розчинах  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x = 0-0.9$  призводить до зміни кристалічної структури, із подальшою стабілізацією тетрагональної фази з  $x \geq 0.3$ . Дифрактограми твердих розчинів заміщення в системі  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  показано на рис. 1.

За результатами рентгенографічних досліджень було виявлено структурний перехід за температури 600–650 °С, що супроводжується зміною симетрії від орторомбічної до тетрагональної, але у випадку  $\text{Nd}123$  температура переходу нижча, ніж у системі  $\text{Y}123$ . Тетрагональна форма  $\text{Nd}123$  стабілізується збільшенням відношення  $\text{Nd}/\text{Ba}$  ( $x \geq 0,3$ ).

Розраховано параметри кристалічної ґратки надпровідних фаз складу  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x = 0-0.9$  (табл. 1). Заміщення барію на неодим призводить до зміни параметрів кристалічної ґратки.

Результати досліджень показали, що зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  відбувається зменшення параметрів  $a$ ,  $b$  і  $c$  орторомбічної фази одержаних зразків. Крім того, зі збільшенням ступеня заміщення спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки.

SEM дослідження зразків  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x = 0-0.9$  показали наявність невеликих зерен різного розміру від 0.2 мкм до 1.5 мкм і невелику кількість агрегованих частинок різного діаметру (рис. 2).

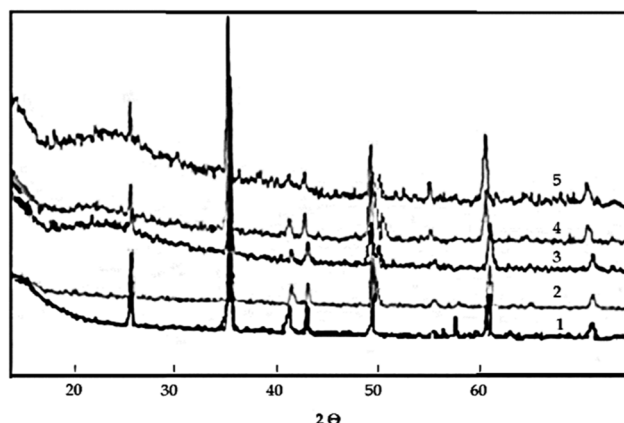


Рис. 1. Дифрактограми твердих розчинів заміщення складу  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де 1 –  $x=0.0$ , 2 –  $x=0.1$ , 3 –  $x=0.3$ , 4 –  $x=0.5$ , 5 –  $x=0.6$

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки для твердих розчинів  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x=0-0.9$

Склад	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.909(1)	3.981(1)	11.749(1)	182.9(5)
$\text{NdBa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.898(1)	3.861(1)	11.735(1)	176.7(5)
$\text{NdBa}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.891(1)	3.845(1)	11.709(1)	175.2(5)
$\text{NdBa}_{1.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.882(1)	–	11.681(1)	176.1(2)
$\text{NdBa}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.879(1)	–	11.664(1)	175.5(2)
$\text{NdBa}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.871(1)	–	11.638(1)	174.4(2)
$\text{NdBa}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.864(1)	–	11.617(1)	173.6(1)
$\text{NdBa}_{1.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.859(1)	–	11.589(1)	172.6(1)
$\text{NdBa}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.851(1)	–	11.541(1)	171.2(1)

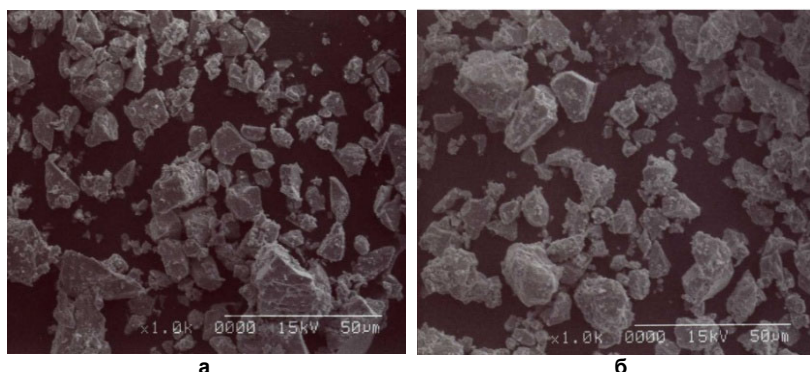


Рис. 2. СЕМ – фотографії для зразків  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  а)  $x=0.0$ , б)  $x=0.1$

Резистивні вимірювання твердих розчинів заміщення складу  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , де  $x=0-0.9$  проводили в інтервалі температур 77–300 К. Проведені дослідження показали, що перехід до надпровідного стану за температури вище 77 К спостерігається для всіх синтезованих зразків.

**Висновки.** Отже, нами вивчено комплексну поведінку параметрів кристалічної решітки фаз заміщення Nd123 залежно від складу й температурних режимів обробки. Показано наявність структурного переходу в діапазоні температур 600–650 °С, що супроводжується зміною симетрії від орторомбічної до тетрагональної (O→T). Зразки з вмістом  $\text{Nd}^{3+} x \geq 0.3$  нечутливі до температури понад 700 °С, і починаючи з  $x=0.4$ , вони практично не реагують на нагрівання.

#### Список використаної літератури

1. Normal-State Optical Features Study of Nd123 and Gd1212 HTSC Materials for Photonics and Metamaterials Fabrication / S. Managò, A. C. DeLuca, I. Rendina, V. Mocella, S. Romano, G. Carapella, R. Ciancio, M. Gombos // IEEE Transactions of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 26. – № 3. – Article Sequence Number: 8800804. – P. 1–10.
2. Broide E. Investigation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , Bi(Pb)-HTSC and Nd(123)-Particles in a Running Magnetic Field Near the Superconducting Transition Temperature / E. Broide // J. Supercond. Nov. Magn. – 2008. – Vol. 21. – № 2. – P. 97–105.
3. High-temperature superconducting nanocomposites and their stability / A. Pilipenko, S. Nedilko, O. Dziashko, T. Voitenko, I. Fesich, M. Zelenko,

N. Strutynska, Y. Galagan, O. Golovchenko // Proc. of the 7th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2017. – 03NNSA24-1-03NNSA24-4.

4. Effect of Partial Lanthanide Substitutions of Gd123 Submicronic Powder / T. Voitenko, I. Fesich, S. Nedilko, O. Dziashko, M. Zelenko, A. Pilipenko, A. Slepets, K. Bychkov, D. Naumova // IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO 2018). – Kyiv, 2018. – P. 156–159.

5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969.

6. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970.

#### References

1. Managò S., DeLuca A. C., Rendina I., Mocella V., Romano S., Carapella G., Ciancio R., Gombos M., IEEE Transactions of Applied Chemistry, 2016, 26(3), 1–10.
2. Broide E. J. Supercond. Nov. Magn., 2008, 21(2), 97–105.
3. Pilipenko A., Nedilko S., Dziashko O., Voitenko T., Fesich I., Zelenko M., Strutynska N., Galagan Y., Golovchenko O. Proceedings of the 7th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, 2017, 03NNSA24-1-03NNSA24-4.
4. Voitenko T., Fesich I., Nedilko S., Dziashko O., Zelenko M., Pilipenko A., Slepets A., Bychkov K., Naumova D. IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO 2018), Kyiv, 2018, 156–159.
5. Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. M.: Chemistry, 1969. (in Russian).
6. Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. M.: Chemistry, 1970. (in Russian).

Надійшла до редколегії 28.07.2020

S. Nedilko, Dr. Sci.,  
O. Dzyazko, Dr. Sci.  
T. Voitenko, PhD,  
M. Zelenko, PhD,  
zelikus@ukr.net  
I. Fesych, PhD,  
O. Ivanov, Student,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

## NEODYMIUM CUPRATE SOLID SOLUTION SUBSTITUTIONS OF SUBMICRON DISPERSION

High-temperature superconducting compounds based on rare-earth elements with a perovskite-like structure play an important role in the creation of modern functional materials with special magnetic, superconducting and electrophysical properties. The potential of high-temperature superconducting compounds is widely used in microelectronics, medicine, transport, telecommunications technology, energy and more. Increased functionality, performance and reliability are the driving force for the production, research and application of this class of inorganic functional materials. Solid solutions of the type  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  are structural analogues of HTSC cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Y123). The study of the substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  atoms for  $\text{Nd}^{3+}$  is important for obtaining new promising materials with various electrophysical and magnetic properties, as well as improving the characteristics of existing substances. Compounds of the composition  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , where  $x = 0-0.9$  were synthesized sol-gel method. The parameters of the crystallattice and the transition temperature to the superconducting state for the synthesized compounds are calculated. The dependence of the parameters and the type of symmetry of the crystallattice of systems on the degree of substitution of  $x$  is investigated. It was found that the samples, sol-gel method are single-phase. The unsubstituted sample of  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  is single-phase, has an orthorhombic syngony of o-Nd123 and a space group Pmmm. Within creasing degree of substitution  $x$  in solid solutions of  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , where  $x = 0-0.9$ , there is a transition from the orthorhombic to tetragonal phase (space symmetry group P4/mmm).

Keywords: superconducting compounds, sol-gel synthesis method, critical temperature.

С. Недилько, д-р хим. наук,  
А. Дзязько, д-р хим. наук,  
Т. Войтенко, канд. хим. наук,  
Н. Зеленько, канд. хим. наук,  
zelikus@ukr.net  
І. Фесич, канд. хим. наук,  
А. Іванов, студ.,  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ КУПРАТА НЕОДИМА СУБМИКРОННОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Золь-гель методом синтезированы твердые растворы  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , где  $x = 0-0.9$ . Определены параметры кристаллической решетки и температуры перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных соединений. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки твердых растворов от степени замещения  $x$ . Установлено, что образцы, полученные золь-гель методом являются однофазными. Незамещенный образец  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  является однофазным, имеет орторомбическую сингонию o-Nd123 и пространственную группу Pmmm. С увеличением степени замещения  $x$  в твердых растворах  $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , где  $x = 0-0.9$ , наблюдается переход от орторомбической к тетрагональной фазе (пространственная группа симметрии P4/mmm).

Ключевые слова: сверхпроводящие соединения, золь-гель метод синтеза, критическая температура.

УДК 546.650+543.421/.424+539.261

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).4)

М. Стругацька, студ.,  
І. Олишевець, асп.,  
olishevetsirina@gmail.com  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;  
В. Дьяконенко, канд. хім. наук  
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна;  
В. Овчинніков, канд. хім. наук  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;  
С. Шишкіна, канд. хім. наук  
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна;  
В. Амірханов, д-р хім. наук  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

## СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІЗНОЛІГАНДНОГО КАТІОННОГО КОМПЛЕКСУ ЛАНТАНУ $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ ІЗ ЛІГАНДОМ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПУ ТА $\alpha, \alpha'$ -ДИПІРИДИЛОМ

Синтезовано й досліджено методами ІЧ,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу новий катіонний різнолігандний комплекс складу  $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ , де  $\text{L}^- = \text{bis}(\text{N}, \text{N}'\text{-діетиламідо})(\text{N}''\text{-трихлорацетил})\text{триамідофосфат-аніон}$ ,  $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -дипіридил. Сполуку було одержано в монокристалічному вигляді. Методом РСТА встановлено структуру комплексу, доведено його іонну будову та підтверджено координацію двох КАФ лігандів в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. На підставі аналізу структурних даних визначено, що іон  $\text{La}^{3+}$  є октокоординованим (оточений чотирма атомами оксигену від двох хелатних фосфорильних лігандів і чотирма атомами нітрогену від двох молекул  $\alpha, \alpha'$ -дипіридилу). Координаційний поліедр центрального іона інтерпретовано як квадратну антипризму. Методом термогравіметрії встановлено термічну стійкість одержаного комплексу до температури  $150^\circ\text{C}$ .

Ключові слова: КАФ ліганди, карбациламідифосфати, лантан, різнолігандні комплекси, рентгеноструктурний аналіз.

**Вступ.** Комплекси лантанодів із бідентатно-хелатуючими лігандами мають велике практичне значення. Вони використовуються як емітери органічних електролюмінесцентних діодів [1], контрастних речовин у магнітно-резонансній томографії [2], флуоресцентних міток для вивчення специфічних біомолекулярних взаємодій

у біоаналізі й медицині [3], люмінесцентних сенсорів [4], і, загалом, під час створення нових люмінофорних матеріалів [5]. Карбациламідифосфатні (КАФ) ліганди загальної формули  $\text{RC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{R}'_2$  можна розглядати як Р,N-гетерозаміщені структурні аналоги  $\beta$ -дикетонів. За наявності відповідних замісників (R, R'), КАФ ліганди у