

Рис. 2. Реакційна схема діаграми плавкості системи В–ВН–В₂О₃ при 5 ГПа.

Діаграма характеризується наявністю двох евтектичних нонваріантних рівноваг: $L \rightleftharpoons B + B_6O + B_{13}N_2$ (E_1 , 2320 K), $L \rightleftharpoons B_6O + B_2O_3 + cBN$ (E_2 , 1300 K) і однієї перитектичної: $L + cBN \rightleftharpoons B_6O + B_{13}N_2$ (P_1 , 2480 K), а також максимуму на моноваріантній кривій $L \rightleftharpoons B_2O_3 + cBN$ при 2550 K, через який проходить квазібінарний переріз B_6O – BN .

Висновки. Виконаний термодинамічний розрахунок діаграми плавкості системи B – B_2O_3 – BN при 5 ГПа. Параметри стабільності моделей взяті з літератури, а параметри взаємодії – знайдені шляхом обробки результатів експериментального вивчення фазових рівноваг. Діаграма плавкості характеризується наявністю чотирьох нонваріантних рівноваг, серед яких дві евтектичних, одна перитектична і одна – максимум на моноваріантній евтектичній кривій.

Встановлено, що найбільш широкі області первинної кристалізації при 5 ГПа в системі B – B_2O_3 – BN мають субоксид бору B_6O і кубічний нітрид бору cBN . При 3220 K спостерігається ізотерма рівноваги кубічної cBN і графітоподібної гексагональної модифікації hBN ні-

риду бору. монокристали субнітриду бору $B_{13}N_2$ можуть бути одержані шляхом кристалізації з розчину в розплаві у відносно вузькому температурному (2320–2600 K) і концентраційному інтервалі (84–93 ат. % бору і до 10 ат. % оксигену).

1. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с. 2. Соложенко, В.Л., Куракевич, А.А., Туркевич, В.З., Туркевич, Д.В. // Сверхтв. материалы. – 2005. – №3. – С. 14–18. 3. Соложенко, В.Л., Туркевич, В.З., Туркевич, Д.В. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – №6. – С. 27–34. 4. Туркевич, В.З., Соложенко, В.Л., Туркевич, Д.В. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. трудов. – Вып. 9. – К.: ИСМ НАН Украины, 2006. – С. 163–167. 5. Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др. – М.: Наука, 1981. 6. Туркевич, В.З., Воронин, Г.А., Луценко, А.Н. // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №2. – С. 49–53. 7. Туркевич, В.З., Петруша, И.А., Туркевич, Д.В., Дуб, С.Н., Белявина, Н.Н., Фраге, Н., Фрумина, Н. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №1. – С. 23–30. 8. Solozhenko, V.L., Turkevich, V.Z., Holzapfel, W. // J. Phys. Chem. B – 1999. – Vol. 103, No. 15. – P. 2903–2905.

Надійшла до редколегії 25.01.08

УДК 546.87'42'41'56

Т. Войтенко, канд. хім. наук, С. Неділько, д-р хім. наук, М. Зеленько, канд. хім. наук Д. Наумова, асп.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ БІСМУТУ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$

Твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано керамічні матеріали складу $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $Bi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Досліджено область гомогенності, структурні та електрофізичні характеристики, кисневу нестехіометрію систем від ступеня заміщення x та температури переходу у надпровідний стан T_c . Показано, що зміна величини кисневого індексу не призводить до зміни структури кристалічної ґратки і практично не змінює критичну температуру.

The samples $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) and $Bi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) were synthesized using the ceramic technique with precursor. For $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CaCu_2O_{8+\delta}$ and $Bi_{2+x}Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{8+\delta}$ a homogeneity region, structural parameters, electrophysical properties, oxygen nonstoichiometry depend on their composition (x) and T_c^{on} value was study. Shown, that the value of T_c^{on} does not depend on the value of oxygen index δ .

Вступ. Одним з найперспективніших високотемпературних надпровідників (ВТНП) є сполука $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ ($Bi2212$). ВТНП на основі купрату бісмуту вже знайшли своє застосування у мікроелектроніці, медицині та техніці [6]. На сьогодні його електрофізичні властивості досить детально досліджені в залежності

від кисневої нестехіометрії і катіонного складу. Відомо, що введення домішкових іонів впливає на властивості ВТНП кераміки складу $Bi2212$, а найбільш суттєво властивості фаз-гомологів у системі Bi – Sr – Ca – Cu – O змінюються при зміні співвідношення Ca/Sr [10]. Особливості кристалічної будови сполук складу $Bi2212$ дають мож-

© Войтенко Т., Неділько С., Зеленько М., Наумова Д., 2008

лівість шляхом варіювання катіонного складу, зокрема заміщення $\text{Bi}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ та $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$, змінити співвідношення Ca/Sr і вивчити його вплив на властивості даних сполук [1-2,4-5,9].

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є дослідження впливу заміщення $\text{Bi}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ та $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ на електрофізичні властивості, структурні параметри і кисневу нестехіометрію ВТНП кераміки складу $\text{Bi}_2\text{212}$.

Полікристалічні зразки складних купратів бісмуту складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$) одержували двоступінчастим твердофазним методом з використанням прекурсору [3]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче "х.ч.". Вміст катіонів кальцію, стронцію і міді визначали методом трилонометричного титрування [8]. На першій стадії відбувався синтез прекурсора. Порошки SrCO_3 , CaCO_3 , CuO змішували в стехіометричному відношенні 2:1:2, ретельно перетирали і відпалювали в печі при температурі 800°C протягом 12 годин. На ІЧ-спектрах перевіряли повноту відпалення CO_3^{2-} -іонів. До прекурсору додавали розраховані кількості оксиду бісмуту, ретельно гомогенізували суміш в агатовій ступці, пресували таблетки і відпалювали при 840°C протягом 72 годин з проміжним перетиранням.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, пресуючи таблетки з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках

(ДРОН-3м; CuK_α випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град./хв.

Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур $300\text{--}78\text{ К}$ стандартним чотирирохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [2].

Результати та їх обговорення. Рентгенографічні дослідження показали, що в системі $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,1$) зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення параметрів a та c (табл.1). Одночасно з цим відбувається збільшення об'єму комірки кристалічної ґратки ΔV . Це пов'язано з меншими значеннями іонних радіусів Bi^{3+} ($r=1,16\text{ нм}$), в порівнянні з іонним радіусом Sr^{2+} ($r=1,26\text{ нм}$). У системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$) зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається зменшення параметрів a , c та об'єму елементарної комірки (табл.1), що пов'язано з більшим значенням іонного радіусу Bi^{3+} ($r=1,16\text{ нм}$), в порівнянні з іонним радіусом Ca^{2+} ($r=1,12\text{ нм}$).

Показано що область гомогенності для системи $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ складає $0 \leq x \leq 0,1$, для системи $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ - ($0 \leq x \leq 0,2$). При більших значеннях x поряд з фазою Bi-2212 у зразках спостерігаються домішки фази Bi-2201 , а також Ca_2CuO_6 , SrCu_2O_3 , CuO . При цьому відбувається зміна параметрів в порівнянні з чистою Bi-2212 фазою.

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки та температура переходу у надпровідний стан для систем складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Склад	$a \pm 0,0001, \text{ нм}$	$c \pm 0,001, \text{ нм}$	$V \pm 0,001, \text{ нм}$	$T_c^{\text{он}}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.3824	3.081	0,451	94
$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_{2,05}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3830	3.085	0,453	87
$\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_{2,1}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3835	3.086	0,454	-
$\text{Bi}_{1,95}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,05}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3818	3.078	0,449	88
$\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3815	3.076	0,448	-
$\text{Bi}_{1,8}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.3812	3.073	0,447	-

Резистивні вимірювання зразків в системі $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,2$) в інтервалі температур $77\text{--}300\text{ К}$ показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для зразків зі ступенем заміщення $x=0,05$ (табл.1). Зразки з більшими значеннями x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять.

Пригнічення надпровідності у зразках можна пояснити зменшенням концентрації носіїв заряду. В надпровідних сполуках типу Bi-2212 носіями електричного струму є дірки, а при гетеровалентному заміщенні дво-валентного кальцію на тривалентний катіон бісмуту, останні поставляють у кристалічну ґратку додаткові електрони, внаслідок чого зменшується концентрація носіїв заряду-дірок.

З деяких публікацій відомо відомо, що для Bi -вмісних ВТНП-сполук надлишковий кисень не суттєво

впливає на властивості. Для перевірки цього факту було визначено вміст кисню у зразках $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Загальний вміст кисню у складається із оксидного і мобільного кисню (δ), наявність якого обумовлено присутністю міді зі ступенем окиснення +3.

В таблиці 2 показано зміну загального вмісту кисню (y) та вмісту мобільного кисню δ від ступеня заміщення (x) для зразків складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$), з якої видно, що збільшення x супроводжується зниженням загального вмісту кисню (y) до $y=8,18$ для системи $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ та до $y=8,17$ в системі $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ в порівнянні з чистою Bi-2212 фазою при відносній сталості δ .

Таблиця 2

Загальний (y) та мобільний (δ) вміст кисню для зразків складу $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

x	y (Bi_Sr)	y (Bi_Ca)	x	δ (Bi_Sr)	δ (Bi_Ca)
0	8.2	8.2	0	0.2	0.2
0.05	8.18	8.17	0.05	0.205	0.195
0.1	8.15	8.15	0.1	0.2	0.2
0.2		8.12	0.2		0.22

Подальше збільшення x ($x \geq 0,1$) призводить до зменшення вмісту активного кисню δ тепер при відносній

постійності y . Відносно постійне значення y в даному випадку вказує на входження надстехіометричного кис-

ню у звільненні в результаті гетеровалентного заміщення двовалентних іонів Sr^{2+} та Ca^{2+} на тривалентний катіон бісмуту структурні позиції у кисневій підґратці і поступовому насиченні вакантних позицій у шарах Bi_2O_2 киснем. Крім того, входження надлишкового кисню у дані позиції призводить до значного зменшення відстані між бісмут-кисневими шарами і параметра c в цілому у випадку $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$.

Варто відмітити, що зміна δ при відносній сталості у можлива внаслідок того, що на відміну від чистої $\text{Bi}_2\text{212}$ фази вміст загального кисню у ϵ функцією не лише активного кисню δ , але й величини ступеня заміщення Ca^{2+} на Bi^{3+} .

В результаті експерименту досліджено зміну кисневого індексу та параметрів кристалічної ґратки для систем $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) від складу. Показано, що між властивостями даних систем і вмістом кисню, на відміну від інших ВТНП, однозначного зв'язку не виявляється.

1. Бобылев, И.Б., Морычева, В.Н., Романов, Е.П., и др. Влияние замещения висмута, стронция, кальция на свойства соединения

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. //Сверхпроводимость: физика, химия, техника.-1993.-Т. 6, №9. - С. 1863-1877. 2. Захарчук, Н.Ф., Федина, Т.П., Борисова, Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.-1991.-Т. 4, №7.-С. 1391-1399. 3. Неділько, С.А., Воїтенко, Т.А. Содержание кислорода и свойства системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$, (Ln - La, Nd, Y, Ho, Lu). // Укр. хим. журн. - 2007. - Т. 73, №7-8. - С. 80-84. 4. Неділько, С.А., Голубева, И.В., Зенькович, Е.Г., Мороз, А.Л., Неділько, Л.Ф. Влияние замещения в ВТСП фазах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. // Укр. хим. журн. - 2002. - Т. 68, №8. - С. 82-85. 5. Нукифорова, Г.Е., Лазарев, В.Б., Шаплыгин, И.С. Висмутсодержащие оксидные высокотемпературные сверхпроводники // Неорг. материалы. - 1992. - Т. 28, №3.-С. 453-471. 6. Третьяков, Ю.Д., Гудилин, Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, №1. - С. 1-34. 7. Третьяков, Ю.Д., Оськина, Т.Е., Путьяев, В.И. Проблемы синтеза и термообработки висмустронций-кальциевых сверхпроводящих купратов. // Журн. неорг. хим. - 1990. - Т. 35, №7. - С. 1635-1644. 8. Шеварцбаха, Г., Флашка, Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. - 360с. 9. Niu, H., Fukushima, N., Ando, K. Effect of oxygen content and strontium calcium ratio on superconducting properties in bismuth strontium calcium copper oxide ($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$). // Jpn. J. Appl. Phys. - 1988. -Vol. 27, №27.- P. L1442-L1444. 10. Taraskon, J.M., Le Page, Y., Barbois, P., Hull, G.W., et al. Crystal structure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr.Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$. // Phys. Rev. B. - 1989. - Vol. 37, №16. - P. 9382-9389.

Надійшла до редколегії 08.02.08

УДК 541.183:546.87

О. Циганович, асп., О. Легенчук, мол. наук співроб, А. Трохимчук, д-р хім. наук

ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРУВАННЯ БІСМУТУ(III) ТА ЙОГО ВИЗНАЧЕННЯ В ФАЗІ СИЛІКАГЕЛІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ДО ПОВЕРХНІ 3-МЕРКАПТОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Встановлені оптимальні умови сорбції бісмуту(III) на силікагелях, які хімічно модифіковані 3-меркаптопропільными групами (МПС). Досліджена сорбційна активність МПС в оптимальних умовах по відношенню до бісмуту(III) в залежності від ступеня заповнення поверхні прищепленими лігандами та від геометричних параметрів матриці. Встановлено, що незалежно від концентрації прищеплених груп, на поверхні МПС утворюються переважно комплекси складу $\text{Bi:SH} \sim 1:2$. Показано, що МПС можна використовувати для сорбційно-фотометричного визначення бісмуту(III), при обробці сорбату розчином тіосечовини межа фотометричного визначення бісмуту в фазі сорбента складає $1 \text{ мкг} / 0,1 \text{ г}$ МПС.

Optimum conditions of the bismuth(III) sorption on the silica gels, chemically modified by mercaptopropyl groups (MPS), are established. The sorption activity of MPS in optimal conditions in relation to bismuth(III) depending on the degree of surface filling by grafted groups and on the geometric parameters of matrix was researched. It was established, that, independently of a concentration of grafted groups on the surface of MPS, complexes with composition $\text{Bi:SH} \sim 1:2$ are mostly formed. It is shown, that MPS can be used for sorption-photometric determination of bismuth. Upon the treatment of the sorbate by thiourea solution the level of photometric determination of bismuth in the sorbent phase is $1 \text{ } \mu\text{kg}/0,1 \text{ g}$ of the MPS.

Вступ. Сірковмісні сорбенти активно використовуються для концентрування кольорових та благородних металів. Перевагами сорбційного методу являються селективність, простота експерименту, в багатьох випадках відсутність впливу матриці та висока ефективність [1].

Сірковмісні сполуки широко відомі, як реагенти для визначення бісмуту. Наприклад, жовті тіосечовинні комплекси бісмуту використовуються в фотометрії [3]. Тому, для концентрування та визначення бісмуту раніше був досліджений силікагель, хімічно модифікований алілпропілтіосечовинними групами (АПТСС) [5]. Була встановлена його висока сорбційна активність по відношенню до бісмуту (III), залежність складу поверхневих комплексів від розміру пор кремнеземної матриці, а також придатність АПТСС для сорбційно-фотометричного визначення Bi(III) . метою даної роботи було дослідити комплексоутворюючі властивості по відношенню до Bi(III) силікагелів з прищепленими мер-

каптопропільными групами, які відрізняються між собою різним ступенем заповнення поверхні лігандами та геометричними параметрами матриці, та порівняти МПС з АПТСС.

Експериментальна частина. Робочий розчин $\text{Bi(NO}_3)_3$ готували розведенням стандартного зразку ($\text{C}_{\text{Bi(III)}}=1 \text{ мг/мл}$ в 1 М HNO_3) з концентрацією бісмуту 10 мкг/мл . $0,1 \text{ М}$ розчин нітратної кислоти готували з фіксаналу.

МПС отримували на основі силікагеля Silika 60 фірми Merck (питома поверхня $\sim 370 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм) [4]. Як модифікатор використовували 3-меркаптопропілтриетоксисилан (фірма Merck). Взаємодія поверхні силікагеля з модифікатором відбувалася при нагріванні та інтенсивному перемішуванні в толуолі протягом 6 годин за схемою :

