

ВИВЧЕННЯ ЗАМІЩЕНЬ У Ві-ВМІСНІЙ ВТНП КЕРАМІЦІ

Досліджено утворення ВТНП сполук складу $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$, встановлено вплив заміщення Ві на La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu на кристалічну будову та температуру переходу у надпровідний стан. Рентгенографічні дослідження показали, що в системі $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$ (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) у випадку Ln-La зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення параметрів a та c. Для Ln- Nd, Eu, Ho, Er, Lu зі збільшенням ступеня заміщення x параметри a і c зменшуються. Температура переходу у надпровідний стан для зразків із заміщенням типу Bi^{3+}/Ln^{3+} знижується, в порівнянні з чистою $Bi2212$ фазою.

Formation of high-temperature superconducting ceramics of composition of $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$, was investigated. Effect of Bi replacement for La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu on the crystalline structure and critical temperature was shown. Our XRD studies of the $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$ (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) system showed that in case of Ln-La with the increase of degree of substituting x there is an increase of parameters a and c. For Ln- Nd, Eu, Ho, Er, Lu with the increase of degree of substituting x parameters a and c decrease. Temperature of passing into the superconducting state for samples with replacement of Bi^{3+}/Ln^{3+} decrease, in comparison to the clean $Bi2212$ phase.

Вступ. Надпровідні сполуки на основі оксиду бісмуту мають ряд переваг: досить високу температуру переходу в надпровідний стан (90–110 К) та відносно високу хімічну стабільність та стійкість до деградації [1]. Сполуки типу 2212 здатні до плавлення та спікання при відносно невисоких температурах, що може суттєво полегшити технологію одержання надпровідних матеріалів: плівок, монокристалів, об'ємної кераміки. Матеріали на основі Ві-2212 кераміки вже знайшли своє практичне використання в техніці, зокрема при виготовленні довгомірних виробів - стрічок, дротів [2].

Розвиток кристалохімії надпровідних оксидів на основі виявлення особливостей їхніх реальних структур є базою для створення матеріалів із потрібними властивостями. Встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями та будовою, дослідження природи впливу ізоморфних заміщень на надпровідні властивості, дозволяють розробити рекомендації відносно застосувань таких сполук у пристроях електронної техніки.

Мета даної роботи полягала у вивченні впливу заміщень Bi^{3+} на Ln^{3+} на фазовий склад та електрофізичні властивості у сполуці складу $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ та знаходження залежності параметрів кристалічної ґратки від складу для заміщених сполук.

Об'єкти та методи дослідження. Полікристалічні зразки складних купратів бісмуту складу $Bi2212$, що містять рідкісноземельні елементи, синтезували двостадійним методом з попереднім одержанням прекурсору [3]. На першому етапі суміш стронцій, кальцій карбонатів та купруму (II) оксиду, взятих у стехіометричному співвідношенні 2:1:2, ретельно перетертали у агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 12 годин при температурі 750–780 °С до зникнення коливачів груп CO_3^{2-} на ІЧ-спектрах, одержуючи тим самим прекурсор для подальшого синтезу заданих складів. На другому етапі до одержаного прекурсору додавали розраховану кількість бісмуту (III) оксиду, ретельно гомогенізували суміш, пресували в таблетки діаметром ≈10 мм, товщиною ≈1 мм і відпалювали їх у печі протягом 100 годин при 810–830 °С на повітрі. Під час синтезу для покращення контактів між зернами зразки після 24–48 годин прожарювання були декілька раз подрібнені в агатовій ступці і знову сформовані у таблетки.

Загартування зразків проводили при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури, поміщаючи одержані зразки у ексікатор.

Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х.ч.". Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим

оранжевим [4], купруму (II) прямим трилонометричним титруванням з індикатором мурексидом, бісмуту – прямим трилонометричним титруванням з індикатором пірокатехиновим фіолетовим [4].

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

Залежність електроопору від температури, в інтервалі 300–77 К, вимірювали на установці "АСТС" стандартним чотириохконтактним методом з нанесенням індій-галієвої евтектики зі швидкістю охолодження 3 К/хв.

Вимірювання критичної температури зразків складу $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CuO_{6+z}$ (Ln-La, Nd, Ho, Lu) проводили індуктивним методом по зміні комплексної магнітної сприйнятливості на частоті 1985 Гц за допомогою фазочутливого нановольметра "MERA" при швидкості зміни температури 1 К/хв.

Результати та їх обговорення. Рентгенографічні дослідження зразків складу $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$ (Ln-La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) показали, що межі гомогенності для Ln-La складають $0 \leq x \leq 0,15$, для Ln-Nd, Eu – $0 \leq x \leq 0,2$, для Ln-Ho – $0 \leq x \leq 0,25$, для Ln-Er, Lu – $0 \leq x \leq 0,3$. При зростанні значення x поряд з фазою Ві-2212 з'являються домішки фази Ві-2201, а також $CaCu_2O_3$, CuO . При цьому спостерігається зміна параметрів основної порівняно з чистою Ві-2212 фазою.

Отже, для системи $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$ (La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) область гомогенності зменшується від Lu^{3+} до La^{3+} .

В системі $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$ (Ln- La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu), за даними рентгенографічного аналізу, у випадку Ln-La зі збільшенням ступеня заміщення x спостерігається збільшення параметрів a та c (табл.). Одночасно з цим відбувається збільшення об'єму елементарної комірки (табл.). Для Ln- Nd, Eu, Ho, Er, Lu зі збільшенням ступеня заміщення x параметри a і c зменшуються, що призводить до зменшення об'єму елементарної комірки (табл.).

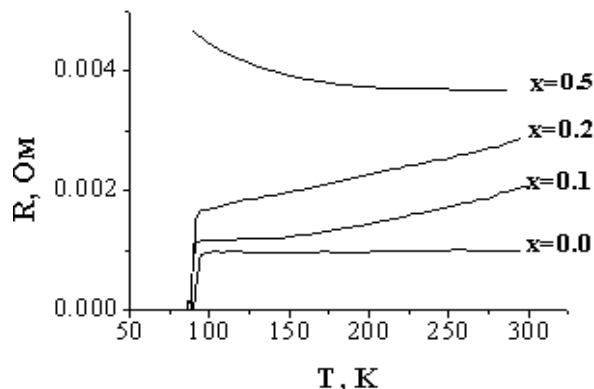


Рис. Температурна залежність електроопору для зразків складу $Bi_{2-x} Ln_xSr_2CaCu_2O_y$, де x = 0; 0,1; 0,2; 0,5

Таблиця

Залежність параметрів елементарної комірки a і c від ступеня заміщення x для системи складу $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$ (Ln - La, Nd, Eu, Ho, Er, Lu) та електрофізичні властивості зразків $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$, Ln -La, Nd, Ho, Lu

	x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	T_c^{on}	ΔT_c
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$	0	0,3824	3,07	0,4489	94	3
$Bi_{2-x}La_xSr_2Ca_2Cu_2O_8$	0,1	0,3829	3,07	0,45	93	4
	0,15	0,3829	3,075	0,45	92	3
$Bi_{2-x}Nd_xSr_2Ca_2Cu_2O_8$	0,1	0,3824	3,07	0,449	92	3
	0,15	0,3823	3,064	0,4477	92	3
	0,2	0,3823	3,048	0,4456	91	4
$Bi_{2-x}Eu_xSr_2Ca_2Cu_2O_8$	0,1	0,3829	3,07	0,4447		
	0,2	0,3824	3,066	0,4435		
$Bi_{2-x}Ho_xSr_2Ca_2Cu_2O_8$	0,1	0,3824	3,07	0,4466	92	4
	0,2	0,3815	3,053	0,445	91	4
	0,25	0,3813	3,053	0,4436	91	5
$Bi_{2-x}Er_xSr_2Ca_2Cu_2O_8$	0,1	0,3827	3,07	0,4519		
	0,2	0,3824	3,066	0,4484		
	0,3	0,3823	3,063	0,4479		
$Bi_{2-x}Lu_xSr_2Ca_2Cu_2O_8$	0,1	0,3819	3,062	0,444	91	4
	0,2	0,3817	3,055	0,4442	91	4
	0,3	0,3812	3,054	0,4439	90	4

Аналізуючи зміну параметрів кристалічної решітки, а також враховуючи іонні радіуси Ln , Bi , Sr та Ca , можна припустити, що іони Ln можуть знаходитись в позиціях Ca^{2+} або Sr^{2+} . При цьому La^{3+} та Nd^{3+} ймовірно входять в позиції Sr^{2+} . А інші Ln , які мають менші іонні радіуси, входять в позицію Ca^{2+} .

Електрофізичні вимірювання зразків складу $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaLn_xCu_2O_y$ (Ln -La, Nd, Ho, Lu) в інтервалі температур 77–300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається лише для гомогенних зразків.

Зразки, які містять домішкові фази x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять. Для зразків $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$ (Ln -La, Nd, Ho, Lu) з $0 \leq x \leq 0,5$ в інтервалі температур 150–300 К спостерігається типово металічна зміна опору, навіть для не гомогенних зразків. Крім того початковий опір зразків збільшується з ростом ступеня заміщення x . Як приклад, наведено рисунок на якому відображена температурна залежність електроопору для зразків складу

$Bi_{2-x}Lu_xSr_2CaCu_2O_y$, де $x = 0; 0,1; 0,2$ – гомогенні зразки, а $x = 0,5$ – не гомогенний.

Аналізуючи дані електрофізичних вимірювань (табл.), можна говорити про існування зв'язку між ступенем заміщення x та критичною температурою T_c . Так, температура переходу у надпровідний стан для зразків із заміщенням типу Bi^{3+}/Ln^{3+} знижується, в порівнянні з чистою Bi 2212 фазою. Також спостерігається зменшення критичної температури при збільшенні ступеня заміщення x для зразків $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$, де Ln -La, Nd, Ho, Lu.

1. Антонова Н.В., Воловик М.Н., Неділько С.А. Химическая деградация висмутсодержащей высокотемпературной сверхпроводящей керамики // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57, №7. – С. 705–707. 2. Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников. // Успехи химии. – 2000. – Т.69, № 1. – С. 1–34. 3. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 504–508. 4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

Надійшла до редколегії 10.03.09

УДК 546.41-31-325

І. Затовський, канд. хім. наук, Н. Городилова, асп., М. Слободяник, д-р хім. наук

МІКРОХВИЛЬОВИЙ СИНТЕЗ КАРБОНАТ-ВМІСНИХ ГІДРОКСИАПАТИТІВ ТИПУ В

Досліджено процеси фазоутворення карбонат вмісних гідроксиапатитів з різним співвідношенням P/V в умовах мікрохвильового синтезу. За даних умов показано можливість селективного заміщення карбонатними групами позицій фосфатних аніонів. Одержані сполуки досліджено методами РФА та ІЧ-спектроскопії.

Phase formation of carbonated hydroxyapatite in microwave synthesis conditions was investigated. The possibility of phosphate-anions selective substitution by carbonate group was shown in that conditions. Obtained compounds were investigated with XRD-analysis and IR-spectroscopy.

Вступ. За останні роки синтетичний гідроксиапатит (НАр) привертає значну увагу у зв'язку з його все ширшим застосуванням у медицині (ортопедична хірургія) [1,2]. В першу чергу це пов'язано з тим, що хімічний склад та будова є ідентичними до мінеральних складових кісток людини. Природний "кістковий" апатит містить у своєму складі значну кількість карбонату – від 3 до 8 %

(СНАр), що частково заміщує фосфатні (тип заміщення В) та гідроксильні групи (тип заміщення А) [3,4].

Синтетичний СНАр типу А – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2y}(CO_3)_y$, де $0 \leq y \leq 1$, одержують шляхом нагріву гідроксиапатиту у атмосфері CO_2 на протязі декількох годин при 800–1000 °С [5]. При цьому ступінь та ізотропність заміщення майже не контролюється. Крім того при високих

© Затовський І., Городилова Н., Слободяник М., 2010