

УДК 546.87'41'42'562

С.А. Недилько, Ю.А. Галаган, Е.Г. Зенькович

**ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СВИНЕЦСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ**

Получена серия образцов керамики Pb-1212 состава $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu). Определен их фазовый состав и рассчитаны параметры элементарных ячеек синтезированных образцов. Исследована зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от величины ионного радиуса редкоземельного элемента.

После сообщения об открытии сверхпроводимости в системе (Pb,Cu)-1212 [1] последовали серии работ, в которых описывались условия синтеза и влияние различных факторов на сверхпроводящие свойства этого класса соединений [2]. Особый интерес к этой системе вызван ее родственной взаимосвязью с керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123). Соединения $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_7$ (Pb1212) можно рассматривать как замещенную свинцом Sr-содержащую Y-123 фазу, которая соответствует формуле $\text{YSr}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{Pb}_y)\text{O}_7$ [3]. Преимуществом этого класса соединений над Y-123 является отсутствие ионов Ba^{2+} , что обуславливает их повышенную устойчивость.

На сегодняшний день успешно синтезировано большое количество представителей этого класса с различными типами замещений [3]. Заслуживают внимания работы по стабилизации свойств ВТСП соединений на основе свинца путем замещения Y^{3+} другими редкоземельными элементами [4,5]. Ранее [6] нами была синтезирована серия образцов керамики Pb-1212, где иттрий был замещен такими редкоземельными элементами, как La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd. Было установлено, что с увеличением ионного радиуса РЗЭ температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается. В связи с этим интересно было выяснить, как влияют на сверхпроводящие свойства и структуру ВТСП керамики лантаноиды с меньшим ионным радиусом.

В данной работе нами синтезирована серия образцов Pb-1212 фазы состава $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu . Исследовано влияние различных редкоземельных элементов на сверхпроводящие свойства и фазовый состав

керамики на основе свинца. Установлен характер зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) от размера замещающего металла.

Синтез образцов осуществляли твердофазным методом с использованием прекурсора [7]. Были использованы оксиды свинца, меди, иттрия, карбонаты кальция и стронция. Прекурсор содержал все элементы, входящие в состав образца, кроме свинца. Смесь соответствующих карбонатов и оксидов металлов тщательно перетирали и отжигали. Температура синтеза составляла 850–870 °С, время — 24 ч. В шихту добавляли рассчитанное количество оксида свинца, перетирали, прессовали в таблетки и отжигали на воздухе 48 ч при 300 °С, а затем — в атмосфере кислорода при температуре 950 °С в течение 24 ч, с последующим медленным охлаждением в потоке кислорода со скоростью 1–2 град/мин.

Рентгенографические исследования полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, излучение — CuK_α с никелевым фильтром.

Резистивные измерения осуществляли в интервале 300–78 К четырехконтактным методом. Для улучшения контактов на таблетки наносили слой индий-галлиевой эвтектики. Через образцы пропускали переменный ток 5 мА.

Рентгенографически установлено, что образец состава $\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27}\text{Sr}_2\text{Y}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{Cu}_2\text{O}_7$ — гомогенный и полностью соответствует фазе Pb-1212 (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4/mmm$). Замена иттрия другими редкоземельными элементами приводит к нарушению гомогенности. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы, в которых $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu , были двухфазными. Кроме

© С.А. Недилько, Ю.А. Галаган, Е.Г. Зенькович, 2006

сверхпроводящей Pb-1212 фазы, нами проиндирована несверхпроводящая гексагональная фаза $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$.

Расчет относительного количества фаз Pb-1212 и $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ осуществляли при помощи рентгенофазового анализа. Для этого были выбраны дифракционная полоса, которая соответ-

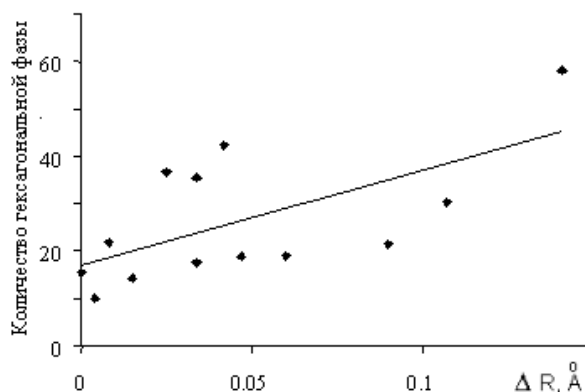


Рис. 1. Зависимость относительного количества гексагональной $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ в образцах от разницы ионных радиусов редкоземельных элементов и иттрия.

ствует 100 % фазы Pb-1212 $\{2\theta = 32.591 (1\ 0\ 3)\}$, и дифракционная полоса фазы $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ $\{2\theta = 30.864 (1\ 1\ 1)\}$. Результаты показали, что с увеличением разницы ионных радиусов иттрия и другого редкоземельного элемента возрастает количество несверхпроводящей фазы (рис. 1).

Отдельного внимания заслуживает образец, в котором иттрий замещен на церий. Формирование Pb-1212 фазы в таком образце вообще не происходит. По всей вероятности, в связи с большим различием размеров ионов гетеровалентное замещение в данной кристаллографической позиции невозможно.

Замена иттрия другими редкоземельными элементами приводит к изменению параметров элементарной ячейки. На рис. 2 представлена зависимость параметров элементарной ячейки фазы $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ от величины ионного радиуса редкоземельного элемента. Видно, что с увеличением ионного радиуса R^{3+} увеличиваются параметры a и c тетрагональной фазы Pb-1212 (а, б), а также наблюдается линейное увеличение объема элементарной ячейки (в).

Учитывая, что редкоземельный элемент не входит в структуру гексагональной фазы, можно предположить, что замещение иттрия другим лантаноидом не влияет на параметры $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ фазы. Однако расчет параметров элементарной ячейки несверхпроводящей гексагональ-

ной фазы состава $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ показал их изменение при введении в систему различных редкоземельных элементов (табл. 1). При этом зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$ фазы от ионного радиуса редкоземельного элемента имеет нелинейный характер. Наименьшее значение параметров a , c и объема элементарной ячейки наблюдается для образца, в котором $\text{R} = \text{Y}$. Увеличение разницы ионных радиусов иттрия с другим лантаноидом приводит к росту параметров элементарной ячейки.

Наши исследования показали, что температура перехода в сверхпроводящее состояние образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ зависит от степени окисления редкоземельных элементов (табл. 2). Так, элементы, которым присуща степень окисления +4, либо с трудом входят в состав фазы Pb-1212 (Pr), либо образцы, в состав которых входят эти элементы (Ce), являются несверхпроводящими. Аналогичные результаты наблюдались при замещении Y на Pr в системе Y-123 [8].

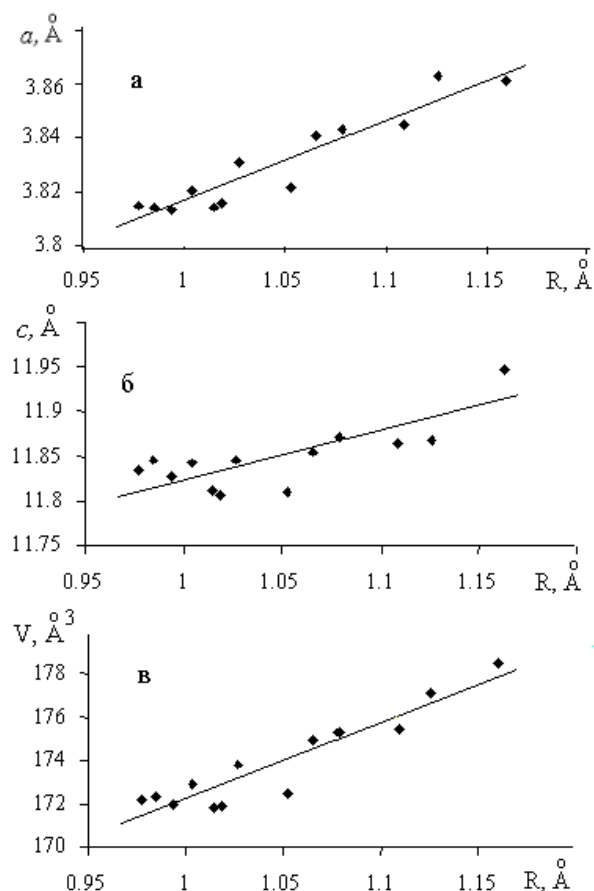


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки фазы Pb-1212 от ионного радиуса редкоземельного элемента.

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки гексагональной фазы $\text{Sr}_{4.79}\text{Pb}_{3.21}\text{Cu}_{0.66}\text{O}_{11.12}$

R	$a = b \pm 0.005, \text{ \AA}$	$c \pm 0.004, \text{ \AA}$	$V \pm 0.6, \text{ \AA}^3$
Y	10.016	3.525	306.3
La	10.060	3.549	311.0
Pr	10.044	3.561	311.1
Nd	10.033	3.536	308.2
Sm	10.035	3.538	308.6
Eu	10.045	3.530	308.4
Gd	10.001	3.520	304.9
Dy	10.057	3.537	309.8
Ho	10.016	3.525	306.3
Er	10.060	3.537	310.0
Tm	10.039	3.533	308.3
Yb	10.038	3.551	309.9
Lu	10.051	3.540	309.7

Т а б л и ц а 2

Зависимость сверхпроводящих свойств $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ от степени окисления редкоземельного элемента R^{n+}

R	n^+	$T_c^{\text{end}}, \text{ K}$	R	n^+	$T_c^{\text{end}}, \text{ K}$
Y	3 ⁺	72	Gd	3 ⁺	65
La	3 ⁺	—	Dy	2 ⁺ , 3 ⁺	70
Ce	3 ⁺ , 4 ⁺	—	Ho	3 ⁺	72
Pr	3 ⁺ , 4 ⁺	—	Er	3 ⁺	75
Nd	3 ⁺	54	Tm	2 ⁺ , 3 ⁺	75
Sm	2 ⁺ , 3 ⁺	63	Yb	2 ⁺ , 3 ⁺	74
Eu	2 ⁺ , 3 ⁺	67	Lu	3 ⁺	78

При изовалентном замещении Y в исследуемых системах на Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu полученные образцы сохраняют сверхпроводящие свойства. Возможность некоторых из этих элементов проявлять степень окисления +2 не приводит к значительным изменениям в системе Pb-1212, так как R^{3+} и Ca^{2+} в образцах $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ занимают одинаковые кристаллографические позиции и при этом имеют разную валентность. Увеличение количества элемента со степенью окисления +2 не оказывает существенного влияния на сверхпроводимость образцов, хотя существует достаточное количество работ [2—4], в которых сообщается о зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от соотношения $\text{Y}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ для образцов $(\text{Pb}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Образец состава $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ содержал небольшое количество фазы Pb-1212, однако переход в сверхпроводящее состояние для него нами не зафиксирован. Объяснить это можно большим отличием величин ионных радиусов La^{3+} и Y^{3+} .

Измерение зависимости электросопротивления от температуры показало, что фазы, в которых $R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и Lu , — сверхпроводящие. При увеличении ионного радиуса РЗЭ наблюдается уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние. На рис. 3 представлена зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от ионного радиуса редкоземельного элемента для серии образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{Ln}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Как видно, максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается для образца, в котором $R = \text{Lu}$ ($T_c = 78 \text{ K}$). Однако этот обра-

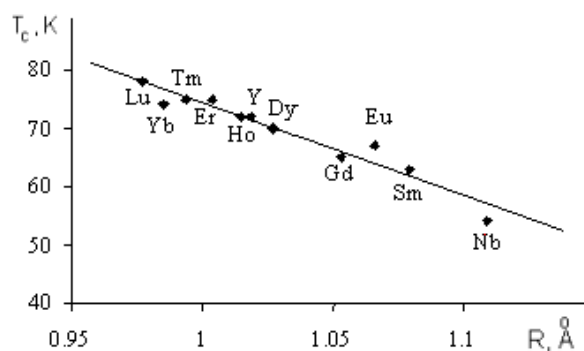


Рис. 3. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от ионного радиуса редкоземельного элемента для серии образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_z$.

зец многофазный и имеет в своем составе небольшую долю несверхпроводящей фазы. Наименьшая температура перехода в сверхпроводящее состояние наблюдается в образце $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{Nd}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$. Это можно объяснить существенным увеличением ионного радиуса редкоземельного элемента. Замена иттрия лантаном с еще большим ионным радиусом приводит к полной потере сверхпроводящих свойств.

Таким образом, проведенные исследования показали, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние для серии образцов $(\text{Pb}_{0.63}\text{Cu}_{0.27})\text{Sr}_2(\text{R}_{0.79}\text{Ca}_{0.21})\text{Cu}_2\text{O}_7$ зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента. Замена иттрия лантаноидом с большим ионным радиусом приводит к уменьшению T_c , тогда как уменьшение ионного радиуса редкоземельного элемен-

та приводит к увеличению критической температуры, но при этом происходит уменьшение количества сверхпроводящей фазы.

РЕЗЮМЕ. Одержано серію сполук кераміки Pb-1212 складу $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ та Lu). Визначено фазовий склад та розраховано параметри елементарних комірок синтезованих зразків. Досліджено залежність температури переходу в надпровідний стан від йонного радіусу рідкісноземельного елемента.

SUMMARY. The superconducting series of Pb-1212 ceramic with nominal composition $(\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_y\text{Ca}_{1-y})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu) have been synthesized. The phase structure has been defined. The crystalline parameters of synthesized

compounds have been calculated. Dependence of superconductor critical temperature from ionic radius of rare-earth elements has been studied.

1. Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Toradi C.C. et al. // *Physica C*. -1989. -**157**. -P. 124—130.
2. Hu S.F., Jefferson D.A., Liu R.S. et al. // *J. Solid St. Chem.* -1992. -**96**. -P. 455—460.
3. Beales T.P. // *J. Mater. Chem.* -1998. -**8**, № 1. -P. 1—12.
4. Jin H., Ruan K.Q., Wang C.Y. et al. // *Physica C*. -1997. -**292**. -P. 211—217.
5. Lee H.K., Kim T.Y. // *Ibid.* -1999. -**321**. -P. 183—190.
6. Неділько С.А., Голубева І.В., Зенькович О.Г., Галаган Ю.О. // *Вісн. Київ. ун-та.* -2002. -**38**. -С. 10—12.
7. Неділько С.А., Мороз А.Л. // *Укр. хим. журн.* -1996. -**62**, № 9. -С. 7—9.
8. Kinoshita K., Matsuda A., Shibata H. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -1988. -**27**, № 9. -P. L1642—L1645.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 26.05.2005

УДК 546.655 : 54-386

Е.К. Трунова, А.А. Роговцов

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ (III)—ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНАЯ КИСЛОТА

Исследовано комплексобразование в системе Ce (III)—этилендиаминдиантарная кислота при эквимолярном соотношении компонентов и $C_{\text{Ce(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$ М. В зависимости от pH раствора установлено образование разнопротонированных форм комплексов, рассчитаны их константы устойчивости и диаграммы распределения. Исследование комплекса $\text{K}[\text{Ce}(\text{edds}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом виде показало, что церий координирует аспарагиновый фрагмент edds и недиссоциированную NH-группу второй половины молекулы лиганда. Свободные координационные места Ce (III) заполняют 3 молекулы воды.

Одной из наиболее важных задач современной неорганической химии является поиск новых соединений определенного состава с заданными свойствами, в частности биологически активных комплексов, которые находят широкое применение в медицине и сельском хозяйстве. С этой точки зрения значительный интерес вызывают комплексоны металлов, что обусловлено их высокой устойчивостью, хорошей растворимостью в воде, схожестью строения с природными биологически активными соединениями и, как следствие, легкостью усвоения живыми организмами. В последнее время интерес исследователей привлекают комплексные соединения на основе иона Ce (III), поскольку обнаружено, что этот элемент обладает явно выраженной биологической активностью с относительно малой токсичностью [1].

Соединения на основе Ce (III) обладают антисептическими свойствами [2, 3], могут применяться в лечебных целях в медицине [4—7].

Известно, что ион Ce (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (edta) образует комплексы различного протонного состава, в которых центральный атом связан как с карбоксильными, так и с аминогруппами лиганда, проявляя координационное число 9, реже — 8 [8—11]. Этилендиаминдиантарная кислота (edds, H_4L), являясь структурным аналогом edta, может также образовывать с Ce (III) комплексоны различного состава, однако эти комплексы изучены мало и несистематично. Цель настоящей работы — изучить комплексы Ce (III) с edds в растворе и твердом виде.

Комплексообразование иона Ce (III) с edds в водном растворе при эквимолярном соотноше-

© Е.К. Трунова, А.А. Роговцов, 2006