

Д.Д. Наумова, І.О. Корбут, Т.А. Войтенко, С.А. Неділько  
**Гетеровалентне заміщення кераміки Bi2212**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,  
вул. Володимирська, 60, 01601 ДСП, Київ, Україна [voitana@ukr.net](mailto:voitana@ukr.net)

Твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано керамічні матеріали складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , де Ln – La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu. Досліджено область гомогенності, структурні та електрофізичні характеристики, кисневу стехіометрію 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.

**Ключові слова:** високотемпературна надпровідність, Ві-вмісна кераміка, киснева стехіометрія

Стаття поступила до редакції 15.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

## Вступ

Купрати на основі бісмугу є одним з найбільш перспективних високотемпературних надпровідників (ВТНП), що знайшла вже своє застосування, зокрема у мікроелектроніці, медицині та техніці [1-2].

Особливості кристалічної будови сполук складу Bi2212 дають можливість вивчити вплив різноманітних факторів на властивості даних сполук шляхом варіювання катіонного складу, зокрема, заміщення Ca/Ln, Sr/Ln тощо [3]. Це дозволить встановити і вивчити можливий зв'язок надпровідних властивостей, кристалографічних особливостей, хімічного складу і кисневої стехіометрії, що є актуальним для розуміння природи властивостей цих сполук, оптимізації їх надпровідних характеристик і фізико-хімічних параметрів, важливих, з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів.

Таким чином, мета даної роботи полягала у вивченні заміщень  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$  та одночасного заміщення  $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$  та вплив таких заміщень на фазовий склад, електрофізичні властивості, кисневу стехіометрію у сполуці складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ .

## I. Методика експерименту

Полікристалічні зразки складних купратів бісмугу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln-La, Nd, Y, Ho, Lu),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln-La, Nd, Ho, Lu) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln-La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu  $0 \leq x \leq 0,1$ ) синтезували двостадійним методом з

попереднім одержанням прекурсору [4].

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

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

Дослідження кисневої стехіометрії проводили титриметричним методом [5]. Похибка визначення при цьому складає 0,02.

## II. Результати та їх обговорення

Рентгенографічні дослідження показали, що в системі  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln - La, Nd, Y, Ho, Lu) у випадку Ln-La зі збільшенням ступеня заміщення ( $x$ ) спостерігається збільшення параметру  $a$  та незначне зменшення параметру  $c$  (табл. 1). Зміна об'єму елементарної комірки  $\Delta V$  (табл.1) відбувається в межах похибки. Для Ln- Nd, Y, Ho, Lu зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  параметри  $a$  та  $c$  зменшуються (табл.), що призводить до зменшення об'єму елементарної комірки (табл.1). Це пов'язано з меншими значеннями йонних радіусів  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r=1.109$  нм),  $\text{Y}^{3+}$  ( $r=1.019$  нм),  $\text{Ho}^{3+}$  ( $r=1.015$  нм),  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r=0.977$  нм) порівняно з йонним радіусом  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r=1,12$  нм).

У випадку зразків складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln - La, Nd, Ho, Lu) спостерігається збільшення параметру  $a$  і зменшення параметру  $c$ , для заміщення Ln- La, Ho - параметр  $c$  зменшується. Одночасно з

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки, температура переходу в надпровідний стан та вміст кисню у зразках  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ , Ln-La, Nd, Y, Ho, Lu

Склад	a, нм	c, нм	V, м <sup>3</sup>	y	δ	T <sub>c</sub> <sup>он</sup>
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.3818	3.070(1)	447,5(1)	8,20	0,20	94
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3829(1)	3.080(3)	451,6(2)	8,17	0,12	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3832(2)	3.078(2)	451,9(2)	8.18	0.11	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3825(3)	3.067(3)	448,7(5)	8.16	0.1	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3825(1)	3.064(1)	448,2(4)	8.18	0.11	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3825(2)	3.063(4)	448,1(1)	8.18	0.08	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3825(1)	3.063(3)	448,1(3)	8.15	0.1	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3821(1)	3.058(1)	446,4(3)	8.16	0.06	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3821(3)	3.060(2)	446,7(1)	8.12	0.07	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Ho}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3816(1)	3.058(1)	445,3(1)	8.16	0.06	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Ho}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3815(2)	3.046(3)	442,7(2)	8.16	0.04	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3818(2)	3.057(1)	445,6(1)	8.12	0.07	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3816(1)	3.047(2)	443,7(4)	8.15	0.05	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Lu}_{0,3}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0.3814(1)	3.039(3)	442,1(3)	8.16	0.1	90

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки, температура переходу в надпровідний стан та вміст кисню у зразках  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ , Ln-La, Nd, Eu, Ho, Gd, Er, Lu

Склад	a, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>	y	δ	T <sub>c</sub> <sup>он</sup>
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{La}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(2)	3,100(1)	453,5(3)	8,15	0,01	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Nd}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(1)	3,085(1)	449,7(2)	8,13	0,01	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,385(1)	3,080(1)	456,8(3)	8,18	0,03	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_{0,05}\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,385(1)	3,067(5)	454(3)	8,14	0,01	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,385(1)	3,065(4)	454(3)	8,15	0,01	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Ho}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(1)	3,083(1)	451,1(2)	8,14	0,016	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Ho}_{0,1}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,385(3)	3,074(1)	456,3(3)	8,16	0,012	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Gd}_{0,05}\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,384(1)	3,059(4)	451(3)	8,14	0,016	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,385(1)	3,062(5)	454(3)	8,16	0,010	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Er}_{0,05}\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,383(2)	3,075(1)	450(1)	8,14	0,018	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Er}_{0,1}\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0,383(4)	3,065(1)	450(1)	8,15	0,003	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,95}\text{Lu}_{0,05}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(2)	3,081(1)	450(1)	8,15	0,01	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,385(3)	3,066(2)	455,2(1)	8,13	0,004	90

цим, відбувається збільшення об'єму елементарної комірки (табл.2).

Для зразків систем  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln - La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu), у випадку Ln-Nd, Ho, Lu, спостерігається збільшення параметру a та зменшення параметру c. Для Ln - La, Eu, Gd, Er спостерігається незначне збільшення параметрів a та c, а також об'єму елементарної комірки (табл.3).

Рентгенографічні дослідження зразків складу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln-La, Nd, Y, Ho, Lu) показали, що межі гомогенності зменшуються від  $\text{Lu}^{3+}$  до  $\text{La}^{3+}$ . Нами очікувалося, що найбільший інтервал меж гомогенності буде характерним саме для Ln-La, що можна було б пояснити різницею в іонних радіусах катіонів кальцію та лантану. Проте результати досліджень показують, що саме в системі Ln-La має найменшу область гомогенності. При одночасному заміщенні кальцію і стронцію на лантаніди межа гомогенності для Nd, Gd, Er складає  $x=0,05$ , а для La, Ho, Eu -  $x=0,3$  (табл.3). У випадку заміщення стронцію на рідкоземельні елементи в системі Bi2212 показано, що зразки із заміщенням більше ніж  $x=0,1$ , а у випадку La  $x=0,2$  не є гомогенними (табл.2). На дифрактограмах поряд з

фазою Bi2212 з'являються лінії, що відповідають домішковим фазам Bi-2201,  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ ,  $\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_y$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , CuO.

Вимірювання електричного опору зразків в системах  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln-La, Nd, Y, Ho, Lu),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln- La, Nd, Ho, Lu) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Ln-La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu) при температурах 77-300 К показали, що для гомогенних зразків (табл.1,2,3) при температурах вище 77 К зразки переходять у надпровідний стан, а у випадку наявності домішкових фаз надпровідного переходу при температурах вище 77 К не спостерігається.

Пригнічення надпровідності у зразках можна пояснити зменшенням концентрації носіїв заряду. В надпровідних сполуках типу Bi-2212 носіями електричного струму є дірки, а при гетеро валентному заміщенні двовалентного кальцію на тривалентний катіон рідкісноземельного елементу, останні поставляють у кристалічну ґратку додаткові електрони, внаслідок чого зменшується концентрація носіїв заряду-дірок. Таким чином, температура переходу у надпровідний стан для заміщених зразків

Таблиця 3

Параметри елементарної комірки, температура переходу в надпровідний стан та вміст кисню у зразках

 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  Ln-La, Nd, Eu, Ho, Gd, Er, Lu

Склад	a, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>	y	δ	T <sub>c</sub> <sup>он</sup>
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(1)	3,099(7)	449(3)	8,13	0,015	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(1)	3,081(5)	449(3)	8,17	0,013	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,384(1)	3,074(5)	453(3)	8,20	0,018	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,386(1)	3,068(4)	456(3)	8,18	0,018	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(1)	3,088(5)	453(2)	8,20	0,017	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(1)	3,095(8)	455(4)	8,18	0,007	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(1)	3,084(5)	451(2)	8,17	0,018	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(1)	3,085(6)	451(3)	8,11	0,004	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Ho}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(1)	3,084(3)	451(1)	8,14	0,018	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,385(1)	3,075(1)	456(1)	8,13	0,009	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,383(1)	3,082(4)	451(2)	8,17	0,012	91
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Er}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(1)	3,089(9)	452(5)	8,14	0,007	90
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Lu}_{0.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Lu}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,382(1)	3,083(5)	450(2)	8,15	0,016	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$	0,385(1)	3,066(3)	455(2)	8,11	0,014	92

знижується, в порівнянні з чистою  $\text{Bi}2212$  фазою.

Аналізуючи дані електрофізичних вимірювань (табл. 1,2,3), можна говорити про існування зв'язку між ступенем заміщення  $x$  та критичною температурою  $T_c$ .

Для дослідження зв'язку між вмістом кисню та ступенем заміщення  $x$  було визначено загальний вміст кисню ( $8+\delta$ ) і вміст мобільного кисню ( $\delta$ ) в зразках  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (де La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu  $0 \leq x \leq 0,1$ ) та  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  (Ln-La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu  $0 \leq x \leq 0,1$ ). Як відомо, загальний вміст кисню  $y$  складається із оксидного і мобільного кисню ( $\delta$ ), наявність якого обумовлено присутністю міді зі ступенем окиснення +3 та бісмуту зі ступенем заміщення +5.

Проведені дослідження показали, що для гомогенних зразків при збільшенні  $x$  зростає загальний вміст кисню ( $y$ ) в порівнянні з чистою  $\text{Bi}2212$  фазою (табл. 1,2,3). Це збільшення можна пояснити заміною катіона двовалентного стронцію на катіон тривалентного рідкісноземельного елемента. З літературних даних [6] відомо, що входження надстехіометричного атома кисню в площину (Ca) малоімовірно через виникаючі аномально короткі відстані Cu-O.

Дослідження показали, що при заміщенні двовалентного катіону  $\text{Sr}^{2+}$  на тривалентний катіон рідкісноземельного елемента  $\text{Ln}^{3+}$  вміст активного

кисню знаходиться у межах похибки, тобто залежність  $\delta$  від ступеня заміщення  $x$  має ідентичний характер із залежністю загальний вміст кисню від ступеня заміщення  $x$ . Аналогічна ситуація відбувається і у випадку одночасного заміщення  $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Ln}^{3+}$ . Отже, зміна величини кисневого індексу практично не впливає на структуру кристалічної ґратки. Величина кисневого індексу змінюється відповідно до зміни іонного радіуса катіону рідкісноземельного елемента.

## Висновки

Встановлено, що для системи  $\text{Bi}2212$  при частковому заміщенні кальцію на лантаноїди, стронцію на лантаноїди та стронцій – кальцій на лантаноїди, область гомогенності, параметри елементарної комірки та величина кисневого індексу змінюються відповідно до зміни іонного радіусу заміщуючого атома.

Аналізуючи зміну параметрів кристалічної решітки у вивчених бісмутвмісних системах з гетеровалентними заміщеннями, а також враховуючи іонні радіуси Ln ( $r=1,16\text{Å}$ ), Bi ( $r=1,03\text{Å}$ ), Sr ( $r=1,31\text{Å}$ ), та Ca ( $r=1,12\text{Å}$ ). Можна припустити, що іони  $\text{La}^{3+}$  та  $\text{Nd}^{3+}$  входять в позиції  $\text{Sr}^{2+}$ . А інші Ln, які мають менші іонні радіуси, входять в позицію  $\text{Ca}^{2+}$ .

Показано, що одночасне заміщення стронцію та

кальцію на лантаноїди суттєво не змінює структурні та електрофізичні характеристики, але дає змогу зрозуміти характер поведінки лантаноїдів, тобто їх ймовірне знаходження у структурі системи.

**Наумова Д.Д.** – к.х.н., м.н.с. кафедри неорганічної хімії

**Корбут І.О.** – аспірант кафедри неорганічної хімії;

**Войтенко Т.А.** – к.х.н., н.с. кафедри неорганічної хімії;

**Неділько С.А.** – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії.

- [1] Ju.D. Tret'jakov, E.A. Gudilin. Uspehi himii 69(1), 1 (2000).
- [2] V.S. Kruglov. Sverhprovodniki dlja jelektrojenergetiki t. 6, vyp. 2. (RNC «Kurchatovskij institut», Moskva, 2009).
- [3] Ju.D. Tret'jakov, E.A. Gudilin, D.V. Peryshkov, D.M. Itkis. Uspehi Himii 73(9), 954 (2004).
- [4] T.A. Vojtenko, S.A. Nedil'ko. Ukrainskij himicheskij zhurnal 8, 80 (2007).
- [5] N.F. Zaharchuk, T.P. Fedina, N.S. Borisova. Sverhprovodimost': fizika, himija, tehnika 4(7), 1391 (1991).
- [6] P. Krishnaraj, M. Lelovic, U. Balachandran. Physica C. 246, 271 (1995).

D.D. Naumova, I.O. Korbut, T.A. Voitenko, S.A. Nedilko

## Heterovalent Substitution of Ceramics Bi2212

*Kiev Taras Shevchenko National University, chemical department,  
Volodymyrska str., 60, 01601 Kyiv, Ukraine, [voitana@ukr.net](mailto:voitana@ukr.net)*

The samples  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , де Ln – La, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Lu. were synthesized using the ceramic technique with precursor. For Bi2212 homogeneity region, structural parameters, electrophysical properties, oxygen stoichiometry depend on their composition ( $x$ ) and  $T_c^{\text{on}}$  value was study. Shown, that the value of  $T_c^{\text{on}}$  does not depend on the value of oxygen index  $\delta$ .

**Keywords:** high-temperature superconductivity, Bi-containing ceramic, oxygen stoichiometry.