

І.О.Корбут, Д.Д.Наумова, С.А.Неділько

### ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ ВІ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ТА $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Синтезовано та досліджено високотемпературні надпровідники складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). За даними рентгенографічного аналізу визначено область гомогенності, зміну параметрів елементарної комірки. Показано, що зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  у системі  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  спостерігається зростання параметра  $a$ , об'єму елементарної комірки  $V$  та зменшення параметра  $c$ ; у зразках системи  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  зі збільшенням ступеня заміщення параметри  $a$ ,  $c$  і  $V$  зменшуються. Вивчено залежність температури переходу в надпровідний стан від ступеня заміщення.

*ВСТУП.* Відкриття надпровідників La–Ba–Cu–O з  $T_c=30$  К [1] та Y–Ba–Cu–O з  $T_c=90$  К [2] стало стимулом для вчених в усьому світі до пошуку нових надпровідних сполук з температурою переходу в надпровідний стан, наближеною до кімнатної. Це зумовлено, з одного боку, особливими властивостями складних оксидних сполук, що входять до складу ВТНП, з іншого — тією роллю, яку ВТНП-матеріали можуть відігравати в науці та техніці.

За більш ніж 25 років існування високотемпературної надпровідності одним з визначних є відкриття надпровідників Bi–Sr–Ca–Cu та надпровідників на основі талію Tl–Ca–Ba–Cu [3, 4].

Досить перспективними високотемпературними надпровідниками з точки зору величини критичної температури є сполуки на основі оксиду талію, оскільки для них характерна одна з найвищих температур переходу в надпровідний стан ( $T_c=125$  К). Однак при синтезі оксидних надпровідників, що містять леткі компоненти, виникають певні труднощі. При нагріванні реакційної суміші, що містить оксид талію, відбувається його часткове випаровування і, як наслідок, неконтрольована зміна складу. Отже, питання вивчення способів захисту від факторів зовнішнього середовища та встановлення оптимальних добавок для стабілізації талієвої надпровідної фази викликає певний інтерес для подальших досліджень.

Метою даної роботи є дослідження впливу заміщення бісмуту на талій на електрофізичні властивості та параметри елементарної комірки ВТНП-кераміки складу  $\text{Bi}_{2212}$  і  $\text{Bi}_{2223}$ .

Синтез надпровідників на основі бісмуту можливий як за наявності, так і за відсутності в системі плюмбуму. Вплив додавання плюмбуму на надпровідність у системі з номінальним складом  $(\text{BiPb})_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$  було вивчено та проілюстровано в роботі [5].

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Одержання полікристалічних зразків складних купратів бісмуту ВТНП складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) отримували твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору [6]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче х.ч. Усі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів, були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу [7]. На першій стадії порошки  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{CuO}$ , взяті у стехіометричному співвідношенні, ретельно перетирали в агатовій ступці та відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 12 год при температурі  $840^\circ\text{C}$  до зникнення коливань груп  $\text{CO}_3^{2-}$  на ІЧ-спектрах. До одержаного прекурсору додавали розраховані кількості  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  та  $\text{PbO}$ , гомогенізували суміш, пресували в таблетки діаметром  $\approx 10$  мм та відпалювали у муфельній печі протягом 100 год при температурі  $820^\circ\text{C}$  на повітрі з проміжними перетираннями. На третій стадії, на якій відбувається формування ВТНП-фази, зразки ретельно перетирали з оксидом талію, формували таблетки та відпалювали в струмі кисню протягом 10 хв.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  брали в надлишку близько 10 % від стехіометричного розрахунку. Температура в печі контролювалася за допомогою термопари хромель-

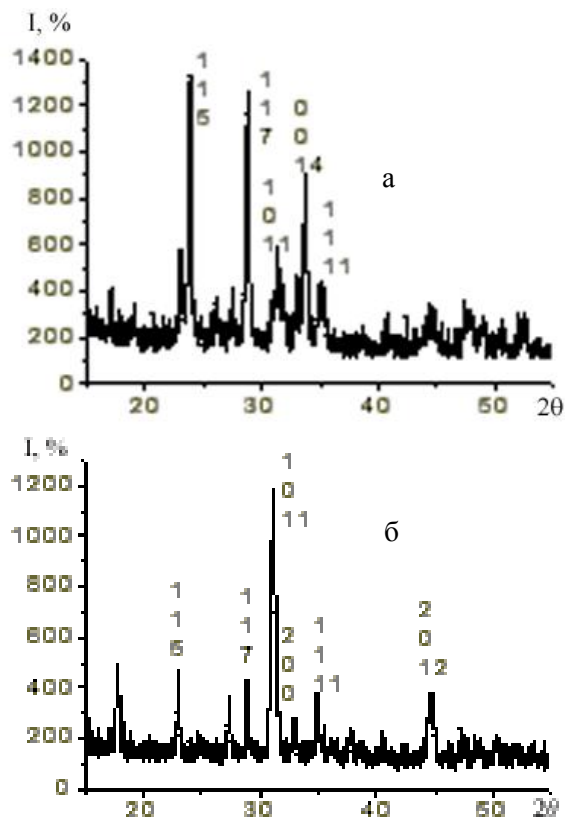


Рис. 1. Рентгенограми зразків складу  $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (а) і  $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (б).

алюмель, що була під'єднана до регулятора температури (точність регулювання  $\pm 5^\circ\text{C}$ ).

Зразки загартовували при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури, поміщаючи одержані зразки в ексикатор.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області  $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-ЗМ,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю  $1\text{--}4^\circ/\text{хв}$ . Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) виконували на ПК, використовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin.

Електроопір зразків і його температурну залежність в інтервалі  $300\text{--}77\text{ К}$  вимірювали на ус-

тановці ПІУС-1УМ чотирьохзондовим методом.

Рентгенографічні дослідження зразків складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) показали, що гомогенність в них зберігається для складів до  $x < 0.4$ . Для системи складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) зразки є однофазними до  $x \leq 0.3$ . На рис. 1, як приклад, наведені рентгенограми зразків складу  $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Сингонія 2212- та 2223-фаз з частковим заміщенням бісмуту на талій за даними рентгенографічного аналізу для всіх значень  $x$  є тетрагональною.

Зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  у системі  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  спостерігається збільшення параметру  $a$ , зменшення параметру  $c$ , а також збільшення об'єму елементарної комірки  $V$  (таблиця). Виявляється майже повна подібність зміни параметрів із  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  з тією лише відмінністю, що в останній системі параметр  $c$  збільшується. Щодо системи  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , то, як і в зразках складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , зі збільшенням ступеня заміщення параметри  $a$ ,  $c$  і  $V$  зменшуються.

Параметри кристалічних ґраток для зразків складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}$

**Параметри елементарної комірки для систем складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ )**

| Вихідний склад   | $a$        | $c$      | $V, \text{Å}^3$ |
|--|------------|----------|-----------------|
|  | $\text{Å}$ |          |                 |
| $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$                           | 3.833(5)   | 30.89(5) | 454(2)          |
| $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$          | 3.832(5)   | 30.92(5) | 454(2)          |
| $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$            | 3.834(6)   | 30.99(5) | 456(2)          |
| $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$            | 3.838(9)   | 30.91(7) | 455(3)          |
| $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$            | 3.841(1)   | 30.95(1) | 457(4)          |
| $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$            | 3.850(7)   | 30.84(6) | 457(7)          |
| $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$            | 3.150(7)   | 30.48(1) | 455(3)          |
| $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$                  | 3.851(1)   | 37.28(1) | 553(9)          |
| $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ | 3.851(2)   | 37.26(1) | 553(10)         |
| $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   | 3.833(1)   | 37.16(1) | 546(8)          |
| $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   | 3.842(2)   | 37.12(3) | 548(16)         |
| $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   | 3.829(3)   | 36.89(5) | 541(26)         |
| $\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   | 3.880(3)   | 37.70(3) | 568(20)         |
| $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   | 3.837(5)   | 36.63(6) | 539(39)         |

$\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) наведені у таблиці.

Для гомогенних зразків було досліджено резистивні характеристики та встановлена критична температура переходу в надпровідний стан. Для зразків системи  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) надпровідний перехід при температурі вище 77 К не простежується ( $T_c$  чистого  $\text{BiPb2212}$  зразка складає  $\sim 78$  К). Вимірювання залежності опору від температури зразків з початковим складом  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), що наведена на рис. 2, показало, що критична температура переходу в надпровідний стан зменшується зі збільшенням ступеня заміщення  $x$ :  $T_c$  ( $x=0$ )  $\sim 102$  К,  $T_c$  ( $x=0.05$ )  $\sim 100$  К,  $T_c$  ( $x=0.1$ )  $\sim 80$  К. Зразки з більшими значеннями  $x$  при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять.

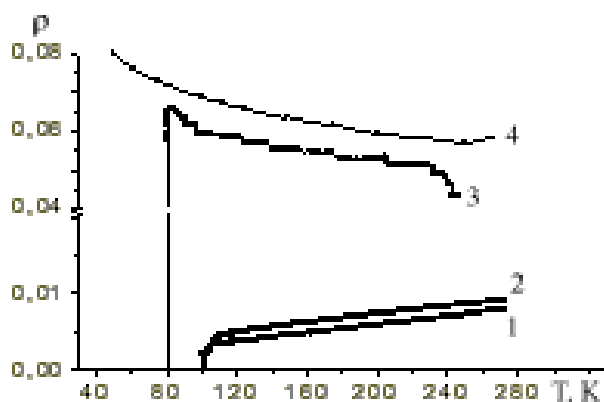


Рис. 2. Температурна залежність електроопору для зразків складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , де  $x = 0$  (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.4 (4).

**ВИСНОВКИ.** В результаті експерименту визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Показано, що заміщення бісмуту на талій відбувається в досить широких межах ( $x = 0.4$ ). За даними, одержаними в результаті досліджень, можна зробити висновок, що надпровідність у

зразках системи  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  відчутна за дуже низьких температур. У системі  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  надпровідність має місце, але вже при ступені заміщення  $x = 0.1$   $T_c$  різко зменшується до показника  $\sim 80$  К.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовані та дослідовані високотемпературні сверхпроводники состава  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  и  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). По данным рентгенографического анализа определена область гомогенности, смена параметров элементарной ячейки. Показано, что при изменении степени замещения  $x$  в системах наблюдается изменение параметров  $a$ ,  $c$ , объема элементарной ячейки  $V$ . Изучена зависимость температуры перехода в сверхпроводимое состояние от степени замещения.

**SUMMARY.** High-temperature superconductors  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  and  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) were synthesized and researched. The homogeneity region, change of unit cell parameters were determined by X-ray diffraction analysis. The unit cell parameters  $a$  and  $V$  of  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  system increase and parameter  $c$  decreases with the increase of substitution degree  $x$ ; in the  $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  samples the unit cell parameters  $a$ ,  $c$  and  $V$  decrease with the increase of substitution degree  $x$ . The dependence of transition temperature in superconducting state from substitution degree was determined.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. B. -1986. -**64**, № 2. -P. 189—193.
2. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.T. et al. // Phys. Rev. Lett. -1987. -**58**. -P. 908.
3. Maeda H., Tanaka Y., Fucutomi M., Asano T. // Jap. J. Appl. Phys. -1988. -**27**. -P. L207.
4. Sheng Z. Z., Hermann A.M. // Nature. -1988. -**332** (6160). -P. 138—139.
5. Mohamed N.H., Awad Ramadan, Abou-Aly, A.I. et al. // Materials science and applications. -2012. -**3**. -P. 224—233.
6. Зенькович О.Г. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. -2010. -Вип. 48. -С. 32—36.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. -М.: Химия, 1965.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.03.2013