

І.О.Корбут, М.А.Зеленько, С.А.Неділько

ВИВЧЕННЯ ЗАМІЩЕНЬ У ТІ-ВМІСНІЙ ВТНП-КЕРАМІЦІ

На зразках талієвої кераміки $Tl(Bi)-Ba-Ca-Cu-O$ різного стехіометричного складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0.5$) одержано температури надпровідного переходу вище температури кипіння рідкого азоту. Записано рентгенівські спектри зразків, виміряно ефект Мейсснера, а також електроопір зразків з різною температурою надпровідного переходу.

ВСТУП. Відкриття надпровідників $La-Ba-Cu-O$ з $T_c \approx 30$ К [1] та $Y-Ba-Cu-O$ з $T_c \approx 90$ К [2] стало стимулом для вчених у всьому світі для пошуку нових надпровідних сполук з ще більш високою температурою переходу. Справжнім досягненням в цьому напрямку стали відкриття надпровідних систем $Tl-Ba-Cu-O$ з $T_c \approx 90$ К [3, 4], $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ з $T_c \approx 110$ К [5, 6] і $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ з $T_c \approx 120$ К [7–9].

У сполуках на основі талію є можливість здійснити перехід метал—напівпровідник—діелектрик у рамках однієї кристалічної структури, змінюючи заселеності позицій катіонів і аніонів, управляючи дефектністю та легуванням. Проведення комплексних досліджень умов фазоутворення у ВТНП-матеріалах на основі талію дозволяє цілеспрямовано одержувати надпровідні фази із стабільними параметрами, а також надійні експериментальні дані про їх основні фізичні характеристики з прийнятною інтерпретацією.

У даній статті описується синтез надпровідників $Tl-Bi-Ba-Ca-Cu-O$ та деякі їх властивості.

Метою роботи є дослідження впливу заміщення талію на бісмут на електрофізичні властивості та параметри елементарної комірки ВТНП-кераміки складу Tl_{2212} і Tl_{2223} .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Відкриття надпровідності вище 90 К у ряді купратів із структурою перовскіту стимулювало розробку та застосування різних методик одержання ВТНП-матеріалів з відтворюваними технічними властивостями (зокрема, з високою температурою надпровідного переходу, малою шириною переходу в надпровідний стан і т.д.). Методика одержання надпровідної кераміки полягає в механічному змішуванні оксидів, наступних операціях відпалу, що чергуються з проміжними помелами. Темпе-

ратура і тривалість відпалу, кількість проміжних помелів широко варіюються.

При синтезі талієвих ВТНП-матеріалів суттєвим моментом є можливий вплив нестехіометричності одержуваних сполук на величину критичної температури T_c , оскільки вони синтезуються з компонентів, летких при температурі спікання. Синтез талієвих керамік здійснюється за технологією твердофазного синтезу шляхом одно- або багаторазового відпалу порошкоподібного матеріалу з проміжними перетираннями.

Полікристалічні зразки складних купратів талію ВТНП складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ та $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) отримували твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору [10]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче х.ч. Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів, були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу [11].

Один з поширених методів приготування талієвих надпровідних зразків полягає в наступному. Спочатку $BaCO_3$, $CaCO_3$ та CuO змішуються в певних пропорціях, подрібнюються та спікаються при температурі 925–950 °С на повітрі протягом 24–48 год з декількома проміжними перетираннями і таким чином одержують однорідний матеріал чорного кольору. Він знову подрібнюється та використовується як вихідний матеріал [12]. Необхідні кількості Tl_2O_3 та оксидів барію, кальцію, міді і бісмуту змішуються, подрібнюються та пресуються в таблетки діаметром ~10 мм і товщиною ~2 мм. Таблетки поміщаються в трубчасту піч, попередньо нагріту до 800–810 °С, і прогріваються в тоці кисню впродовж 10 хв, після чого охолоджуються на повітрі. Tl_2O_3 і Bi_2O_3 брали в надлишку близько 10 % від стехіометричного розрахунку, врахо-

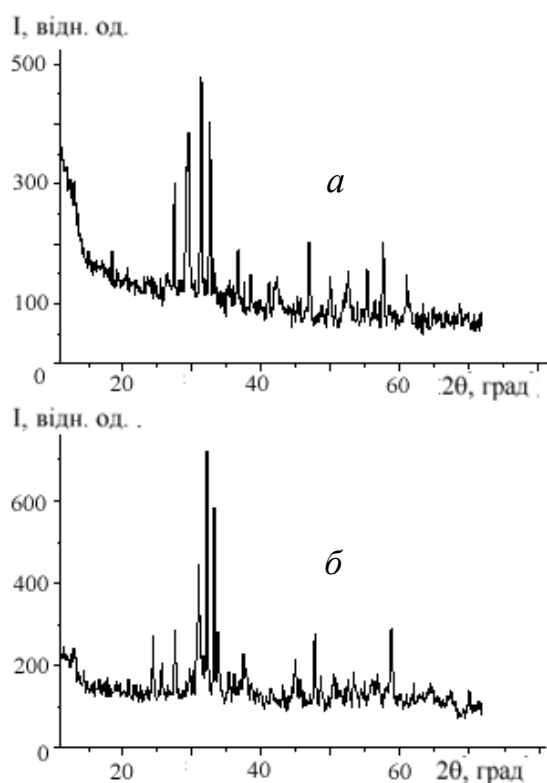


Рис. 1. Рентгенограми зразків складу $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$ (а) і $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ (б).

вуючи, що ці компоненти леткі при температурі спікання. Температуру в печі контролювали за допомогою термопари хромель—алюмель, під'єднаної до регулятора температури (точність регулювання $\pm 5^\circ C$).

Таким чином, в існуючих методах твердофазного синтезу високотемпературні надпровідні талійвмісні матеріали одержані без застосування високого тиску, з відпадом у тоці кисню.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на приладі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області $1200\text{—}1800\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, $CuK\alpha$ -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) проводили на ПК, застосовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin.

Електроопір зразків і його температурну залежність в інтервалі $300\text{—}77\text{ K}$ визначали на установці ПІУС-1УМ чотирьохзондовим методом. Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $\sim 10\text{ мм}$ та товщиною $\sim 2\text{ мм}$, вимірювали чотирьохконтактним методом на приладах Pillar-1UM та АСТН в інтервалі температур $300\text{—}77\text{ K}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Рентгенографічні дослідження зразків складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ і $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що гомогенність у них зберігається для складів до $x \leq 0.3$. На рис. 1 наведені типові спектри надпровідної талієвої кераміки. Сингонія 2212-та 2223-фаз з частковим заміщенням талію на бісмут за даними рентгенографічного аналізу для всіх значень x є тетрагональною.

Параметри кристалічних ґраток для зразків складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ і $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) наведено у таблиці.

Зі збільшенням ступеня заміщення x у системі $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ спостерігається зменшення параметра a , збільшення параметра c , а також зменшення об'єму елементарної комірки V . Протилежна картина характерна для зразків складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$: параметр a та

Параметри елементарної комірки для систем складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ і $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Вихідний склад	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$	3.872(1)	29.16(1)	435(4)
$Tl_{1.95}Bi_{0.05}Ba_2CaCu_2O_y$	3.866(7)	29.22(7)	433(3)
$Tl_{1.9}Bi_{0.1}Ba_2CaCu_2O_y$	3.860(1)	29.22(1)	434(4)
$Tl_{1.8}Bi_{0.2}Ba_2CaCu_2O_y$	3.851(1)	29.29(2)	430(5)
$Tl_{1.7}Bi_{0.3}Ba_2CaCu_2O_y$	3.850(1)	29.49(3)	428(7)
$Tl_{1.6}Bi_{0.4}Ba_2CaCu_2O_y$	3.858(1)	29.38(1)	437(4)
$Tl_{1.5}Bi_{0.5}Ba_2CaCu_2O_y$	3.858(1)	29.14(2)	434(6)
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.849(1)	35.69(8)	527(4)
$Tl_{1.95}Bi_{0.05}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.849(5)	35.61(7)	529(2)
$Tl_{1.9}Bi_{0.1}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.861(2)	35.47(3)	533(10)
$Tl_{1.8}Bi_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.873(1)	35.41(2)	534(6)
$Tl_{1.7}Bi_{0.3}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.880(1)	35.29(3)	538(7)
$Tl_{1.6}Bi_{0.4}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.884(1)	35.62(3)	533(8)
$Tl_{1.5}Bi_{0.5}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$	3.880(1)	35.58(3)	532(7)

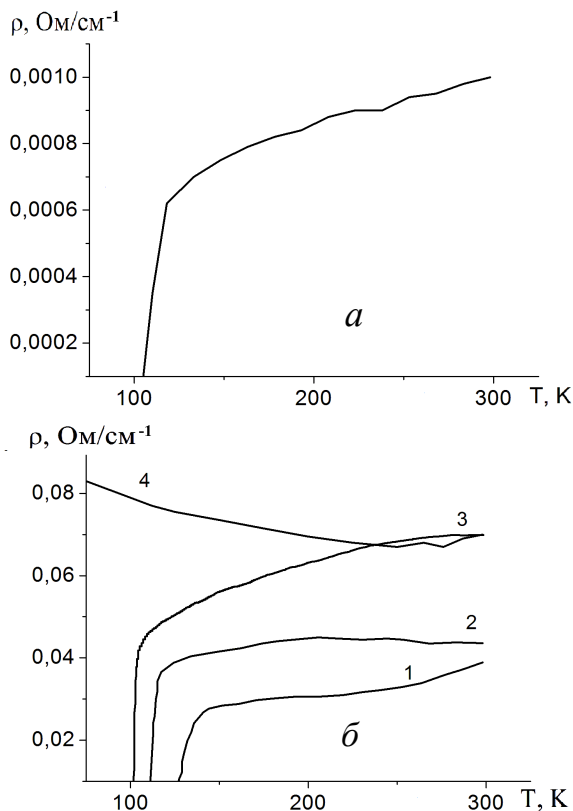


Рис. 2. Залежність опору від температури зразків $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ (а); $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_3O_y$ (б). $x=0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.2 (4).

об'єм елементарної комірки V збільшуються, а параметр c зменшується (таблиця).

Таблетки з початковим складом $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ після відпалювання в тоці кисню були однофазними та містили тетрагональну ($I4/mmm$) фазу з параметрами комірки $a = 3.872(1)$, $c = 29.16(9)$ Å.

Кераміка початкового складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_3O_y$ поряд з фазою 2223 містила домішки $BaCuO_2$ та CuO . Параметри надпровідної фази $a = 3.849(1)$, $c = 35.69(8)$ Å. Спостерігається незначне зменшення параметра a та суттєва відмінність параметра c у порівнянні з фазою 2212.

Для гомогенних зразків досліджено резистивні характеристики та встановлена критична температура переходу в надпровідний стан. Для зразків системи $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) перехід у надпровідний стан при температурі вище 77 К не простежується (T_c чистого Tl_{2212} зразка складає ~ 103 К) (рис. 2,а). Вимі-

рювання залежності опору від температури зразків з початковим складом $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.3$), наведеної на рис. 2,б, показало, що критична температура переходу в надпровідний стан зменшується зі збільшенням ступеня заміщення x : $T_c(x=0) \sim 124$ К (крива 1), $T_c(x=0.05) \sim 110$ К (крива 2), $T_c(x=0.1) \sim 100$ К (крива 3). Зразки з більшими значеннями x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять (крива 4).

Методом SEM досліджено морфологію та визначено розміри зерен одержаного складного купрату, що складається із полікристалів з агломерованими частками (рис. 3). Аналіз мікροструктурних даних показав, що розміри зерен зразків системи $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$ сягають приблизно сотні нанометрів. Полікристалічний матеріал внаслідок дії високої температури є дуже спеченим, оскільки до його складу входять легкоплавкі компоненти (сплави вісмуту з талієм мають дуже низьку температуру плавлення). На

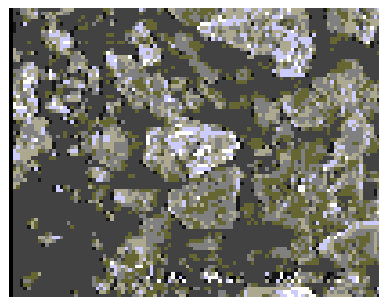


Рис. 3. SEM-фото зразка $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$.

фото поряд із меншими часточками, що являють собою витягнуті пластинки, можна помітити достатньо великі агломерати розміром порядку 70 мкм.

ВИСНОВКИ. В результаті експерименту визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ та $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Отже, проведені дослідження показали, що ізовалентне заміщення талію на бісмут відбувається до $x \leq 0.3$. Температура надпровідного переходу в зразках системи $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_2O_y$ вже при ступені заміщення $x=0.05$ різко знижується. В системі $Tl_{2-x}Bi_xBa_2CaCu_3O_y$ надпровідний стан руйнується при $x \geq 0.2$.

РЕЗЮМЕ. На образцах таллиевой керамики Tl(Bi)–Ba–Ca–Cu–O различного стехиометрического состава $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0.5$) получены температуры сверхпроводимого перехода выше температуры кипения жидкого азота. Записаны рентгеновские спектры образцов, измерены эффект Мейсснера и электросопротивление образцов с разной температурой сверхпроводимого перехода.

SUMMARY. The critical temperatures above boiling-point of liquid nitrogen were determined on the samples of thallium ceramics Tl(Bi)–Ba–Ca–Cu–O of various stoichiometric composition $Tl_{2-x}Bi_xBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0.5$). X-ray diffraction spectra were obtained, the Meissner effect was measured, the resistance of samples with various critical temperature was researched.

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. *Sheng Z.Z., Hermann A.M.* // *Nature.* -1988. -**332**. -P. 55—58.
4. *Sheng Z.Z., Hermann A.M., El Ali A. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* -1988. -**60**. -P. 937.
5. *Maeda H., Tanaka Y., Fucutomi M., Asano T.* // *Jap. J. Appl. Phys.* -1988. -**27**. -P. L209—210.
6. *Chu C.W., Bechtold J., Gao L. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* -1988. -**60**. -P. 941.
7. *Sheng Z.Z., Hermann A.M.* // *Nature.* 1988. -**332** (6160). -P. 138—139.
8. *Sheng Z.Z., Kiehl W., Bennett J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* -1988. -**52**. -P. 1738.
9. *Hermann A.M., Sheng Z.Z., Vier D.C. et al.* // *Phys. Rev. B.* -1988. -**37**. -P. 9742.
10. *Можжаев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П.* // *Журн. всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева.* -1989. -**34**, № 4. -С. 504—508.
11. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. - М.: Химия, 1965.
12. *Херманн А.М.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* -1990. -**3**, № 1. -С. 3—7.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.04.2014