УДК 546.41'42'56'683'87

І. Корбут, асп.,
С. Неділько, д-р хім. наук,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
М. Зеленько, канд. хім. наук, zelikus@ukr.net,
Д. Наумова, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВТНП КУПРАТИ $Tl_{2-X}Bi_XSr_2Ca_{N-1}Cu_NO_Y$

Синтезовано сполуки складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n = 2, 3; 0 ≤ x ≤ 0,5) методом твердофазного синтезу. Проведено рентгенофазовий аналіз та вимірювання електрофізичних властивостей зразків з різним складом. Визначено область гомогенності та досліджено зміну параметрів елементарної комірки. Розмір та форму частинок, що входять до складу кераміки, досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Встановлено, що електрофізичні властивості надпровідників з додаванням бісмуту погіршуються, температура переходу до надпровідного стану зменшується.

Ключові слова: талієва кераміка, критична температура, високотемпературна надпровідність.

Вступ. Відкриття високотемпературної надпровідності в системі Tl-Ba-Ca-Cu-O ініціювало активні дослідження структури та властивостей цього класу надпровідників. Визначено, що ця система складається з двох гомологічних фаз з основними стехіометричними формулами $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ та $Tl_{2,2}Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n=1–5) [1]. Ці фази мають інтегровану структуру, яка складається з надпровідно активних шарів $Ca_{n-1}(CuO_2)_n$ та неактивних шарів BaO. В системі Tl-Ba-Ca-Cu-O були отримані надпровідники з температурою переходу до надпровідного стану 80–135 К [2]. Однак в структурному плані залишаються відкритими питання по характеру дефектів в структурах талієвих фаз: наявність вакансій, ізоморфні заміщення, зміщення атомів в катіонній чи аніонній підгратках та ін. Електричні властивості керамік одного й того ж стехіометричного складу досить чутливі до умов приготування і можуть змінюватися від характерних для надпровідника з T_c = 135 К до характерних для діелектриків [3].

Об'єкт і мета дослідження. Метою роботи є дослідження впливу заміщення Bi^{3+}/Tl^{3+} і Ba^{2+}/Sr^{2+} на структурні параметри та електрофізичні властивості ВТНП матеріалів складу Tl2212 та Tl2223.

Одержання оксидних керамічних високотемпературних надпровідників включає такі основні стадії: зважування вихідних компонентів шихти, гомогенізацію шихти, прожарювання (при температурах > 800°C), що включає проміжну гомогенізацію шихти, а також формування (пресування) керамічних матеріалів.

Фактором, ускладнюючим синтез бісмут- і талійвмісних фаз, є леткість оксидів бісмуту і талію. Для запобігання цього використовують як відпали в атмосфері газів (зокрема, кисню), які створюють протитиск і утримують талій в зразках, так і введення надлишкової кількості оксиду талію.

В даній роботі було синтезовано сполуки, вихідний склад шихти яких відрізняється за двома з компонентів (талієм і бісмутом) на 10 % від стехіометричного в бік збільшення їх вмісту, оскільки вони є леткими за температури спікання. Зміна складу окремих компонентів у вихідній шихті досліджуваної оксидної системи мало позначається на величині T_c (в т.ч. і варіації складу оксиду талію, який є найбільш летким компонентом і утворює леткі подвійні або потрійні сполуки).

Синтез вихідної талієвої кераміки складу Tl2212 і Tl2223 здійснювався за наступною методикою. Для приготування шихти як вихідні компоненти використовувались карбонати Sr, Ca і оксид міді, які ретельно перемішувались. Одержана таким чином суміш нагрівалась протягом 24 год до температури 900°C. При цьому відбувався розклад карбонатів, контроль здійснювався шляхом реєстрації ІЧ-спектрів поглинання. В одержану таким чином суміш оксидів додавали розраховану кількість Tl_2O_3 і Bi_2O_3. Після їх введення суміш знову ретельно гомогенізували і пресували у таблетки. Відпал здійснювався в атмосфері кисню. Таблетки поміщались в трубчасту піч, попередньо нагріту до 800–810°C на 5 хв, потім їх загартовували на повітрі.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу реєстрували за допомогою спектрофотометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в діапазоні 1200–1800 $см^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю 1-4°/хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної гратки) проводили на ПК, використовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDSPDF-2).

Електроопір зразків та їх температурну залежність в інтервалі 300–77 К вимірювали на приладі Pillar-1UM стандартним чотириконтактним методом зі швидкістю охолодження 3 К/хв. Інтервал вимірюваних опорів 10^{-5}–10^2 Ом, точність вимірювання опору $\pm(0{,}01+10^{-5}/R)\cdot 100$ %, точність вимірювання температури ±1°C.

Дослідження проводили на зразках, що пресувались у таблетки діаметром ≈15 мм та товщиною ≈2,5 мм.

Результати та їх обговорення. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) визначено фазовий склад утворених полікристалічних зразків в системі $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ ($0 \le x \le 0{,}5$). Визначено, що область ізоморфного заміщення знаходиться в межах $0 \le x \le 0{,}3$.

Зразки з x = 0,4 та 0,5 містять домішкові фази. На рис. 1 наведено дифрактограми зразків $Tl_2Sr_2CaCu_2O_y$ та зразка із ступенем заміщення x = 0,5, з якого видно, що зі збільшенням x з'являються додаткові піки, які відповідають домішковій фазі $CaSrCu_2BiO_x$ (2Θ = 41,86; 51,94), а також зникли деякі характеристичні рефлекси талієвої фази. Кількість оксиду бісмуту для зразка з x = 0,5 становила третину від необхідної кількості талію, тому фаза не утворилась.

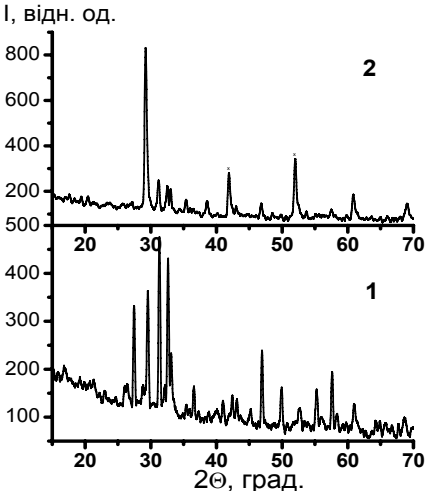

Рис. 1. Дифрактограми зразків складу $Tl_2Sr_2CaCu_2O_y$ (1) та $Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2CaCu_2O_y$ (2), x – $CaSrCu_2BiO_x$

© Корбут І., Неділько С., Войтенко Т., Зеленько М., Наумова Д., 2017

Зразки $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ з частковим заміщенням талію на бісмут за даними рентгенографічного аналізу мають тетрагональну сингонію та зі збільшення ступеня заміщення *x* спостерігається зменшення параметру *a* об'єму елементарної комірки *V* та зростання параметру *c* (табл. 1).

Таблиця 1. **Параметри елементарної комірки для систем складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ та $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \le x \le 0,5$)**

Вихідний склад	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å
$Tl_2Sr_2CaCu_2O_8$	3,874(1)	29,29(6)	439(3)
$Tl_{1,95}Bi_{0,05}Sr_2CaCu_2O_y$	3,866(1)	29,33(1)	436(5)
$Tl_{1,9}Bi_{0,1}Sr_2CaCu_2O_y$	3,857(1)	29,38(1)	437(5)
$Tl_{1,8}Bi_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$	3,859(2)	29,42(9)	437(5)
$Tl_{1,7}Bi_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$	3,853(8)	29,32(8)	437(3)
$Tl_{1,6}Bi_{0,4}Sr_2CaCu_2O_y$	3,841(1)	29,13(6)	430(3)
$Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2CaCu_2O_y$	3,855(8)	29,23(7)	434(3)
$Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,845(9)	35,54(2)	526(5)
$Tl_{1,95}Bi_{0,05}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,851(7)	35,55(1)	528(4)
$Tl_{1,9}Bi_{0,1}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,858(2)	35,42(2)	530(8)
$Tl_{1,8}Bi_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,855(4)	35,33(3)	529(16)
$Tl_{1,7}Bi_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,898(5)	35,28(2)	533(16)
$Tl_{1,6}Bi_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,798(5)	35,86(4)	517(19)
$Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,844(5)	35,44(3)	524(18)

В системі $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \le x \le 0,5$) за допомогою РФА було визначено, що утворення однофазних продуктів відбувається в інтервалі $0 \le x \le 0,3$. Встановлена наступна закономірність: параметр *a* та об'єм елементарної комірки *V* в області гомогенності збільшуються, а параметр *c* зменшується (табл. 1).

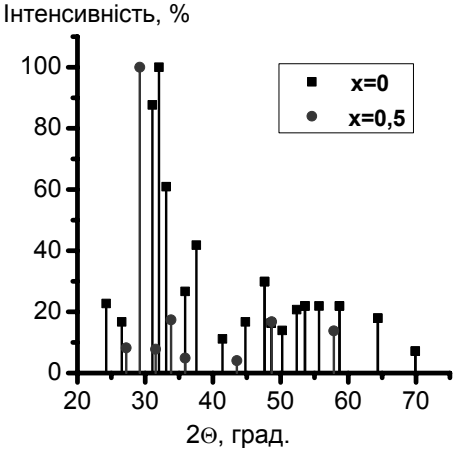

Рис. 2. Рентгенограми зразків складу $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ та $Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

На рис. 2 наведено рентгенограми для зразків складу $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ і $Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$. Більшість характеристичних піків чистої фази Tl – Sr – Ca – Cu – O без додавання бісмуту не міститься на рентгенограмі для зразка з $x = 0,5$. Разом з тим з'являються рефлекси домішкових фаз: $2\Theta = 27,2$ (оксид бісмуту, що не прореагував) і $2\Theta = 33,82$; 48,58; 57,86 (оксид талію (III)). Кількість Tl_2O_3 виявилася недостатньою для утворення талієвої фази для $x = 0,4$ і 0,5, оскільки при переході від першого до останнього зразка його вміст зменшувався.

Морфологічні характеристики оксидів досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Аналіз даних показав, що досліджувані часточки є структурними агломератами (рис. 3). Переважну більшість матеріалу складають досить великі зерна розміром порядку 50 мкм. Разом з тим помітні менші часточки, що вказує на здатність до спікання, враховуючи, що лише невелика кількість частинок не входить до складу агломератів. Також з фото видно, що кераміка характеризується однорідністю.

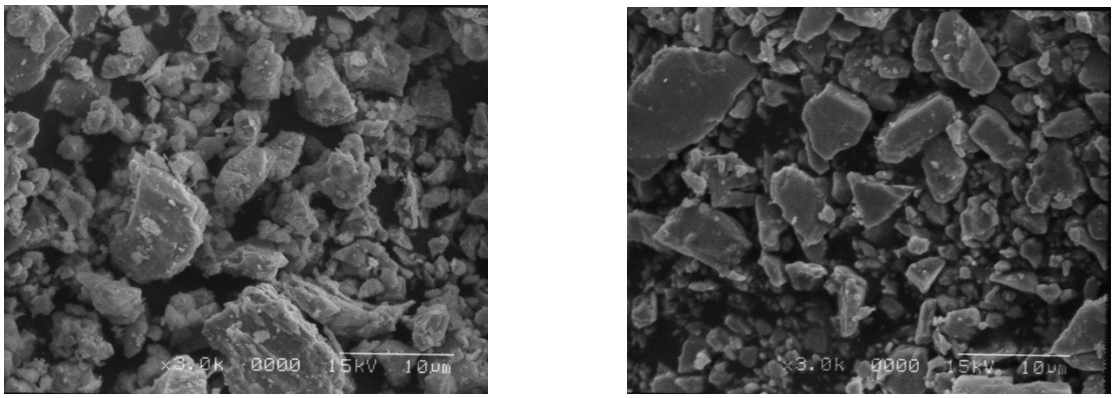

Рис. 3. SEM-фото зразку $Tl_2Sr_2CaCu_2O_y$

Для зразків системи $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ перехід до надпровідного стану вище 77 К не спостерігається (T_c чистого TlSr-2212 зразка становить ~ 78 К). Електрофізичні вимірювання в системі $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ показали, що критична температура переходу до надпровідного стану для всіх гомогенних зразків (x = 0; 0,05; 0,1; 0,2 і 0,3) зменшується нижче температури кипіння рідкого азоту. В той же час авторами [4] показано, що присутність стронцію в талієвих надпровідниках істотно не погіршує надпровідності, а в деяких випадках покращує. Це можливо в системі Tl-1223 при частковій заміні барію стронцієм або повного заміщення Ca на Sr (при цьому барій в системі залишається).

Висновки. За результатами досліджень встановлено фазовий склад досліджуваних сполук та розраховано параметри елементарної комірки. За допомого скануючої електронної мікроскопії виявлено однорідність зерен керамічних матеріалів складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n = 2, 3; 0 ≤ x ≤ 0,5). Показано, що сполуки складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ не переходять до надпровідного стану, а для сполук складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ критична температура знаходиться нижче температури кипіння рідкого азоту.

Список використаних джерел.

1. Sundaresan A., Asada H., Crisan A., Nie J.C., Kito H. IEEE T. Appl. Supercon., 2003, 13 (2), 2913–2916.
2. Lee W.S., Tanaka K., Vishik I.M., Moore R.G., Iyo A., Devereaux T.P., Shen Z. X. Phys. Rev. Lett., 2009, 103 (6).
3. Lee E., Wu S., Zhou W., Liang W. Y. J. Appl. Phys., 1996, 80 (1), 326–330.
4. Speller S.C., Wu H., Rek Z.U., Bilello J.C. J. Mater. Res., 2006, 21 (7), 1645–1657.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, 1206 с.

Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Moscow, Himija, 1969, 1206 p. (in Russian).

6. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

Shvarcenbah. G., Flashka G., Complexometric titration. Moscow, Himija, 1970, 360 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 20.01.17

И. Корбут, асп.
С. Недилько, д-р хим. наук,
Т. Войтенко, канд. хим. наук,
Н. Зеленько, канд. хим. наук, zelikus@ukr.net,
Д. Наумова, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВТСП КУПРАТЫ $Tl_{2-X}Bi_XSr_2Ca_{N-1}Cu_NO_Y$

Синтезированы соединения состава $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n = 2, 3; 0 ≤ x ≤ 0,5) методом твердофазного синтеза. Проведен рентгенофазовый анализ и измерения электрофизических свойств образцов с разным составом. Определена область гомогенности и исследовано изменение параметров элементарной ячейки. Размер и форму частиц, входящих в состав керамики, исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что электрофизические свойства сверхпроводников с добавлением висмута ухудшаются, температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается.

Ключевые слова: таллиевая керамика, критическая температура, высокотемпературная сверхпроводимость.

I. Korbut, PhD-Student,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
T. Voitenko, PhD,
M. Zelenko, PhD, zelikus@ukr.net,
D. Naumova, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HTSC CUPRATES $Tl_{2-X}Bi_XSr_2Ca_{N-1}Cu_NO_Y$

The discovery of high-temperature superconductivity in the system Tl-Ba-Ca-Cu-O initiated active research structure and properties of this class of superconductors. Determined that the system consists of two phases homologous Tl and Tl2 with basic stoichiometric formulas $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ and $Tl_{2,2}Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ (n = 1–5). These phases are integrated structure consisting of active layers of superconducting $Ca_{n-1}(CuO_2)_n$ and inactive layers BaO. A total of Tl-Ba-Ca-Cu-O superconductors were obtained from the temperature of transition to the superconducting state 80-135 C. However, in structural terms, remain open questions about the nature of defects in structures thallium phases: the availability of vacancies, isomorphic substitution, displacement of atoms in the cation or anion sublattice and others. The electrical properties of ceramics of the same stoichiometric quite sensitive to the conditions of preparation and may vary from characteristic of a superconductor with T_c = 135 K to dielectric characteristic. Synthesized compounds of $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ (n = 2, 3, 0 ≤ x ≤ 0,5) by solid phase synthesis. An X-ray analysis and measurement of the electrical properties of samples with different composition. Determined homogeneity and investigated changing the parameters of the unit cell. The size and shape of particles comprising the ceramics were studied using scanning electron microscopy. Physical properties of superconductors with the addition of bismuth worse, transition temperature to the superconducting state decreases.

Key words: thallium ceramics, critical temperature, high-temperature superconductivity.