

І.О. Корбут, Д.Д. Наумова, С.А. Неділько

## Вплив заміщення у ВТНП фазах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ і $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ вісмуту на талій

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, 044-239-33-06  
e-mail: [abserber@mail.ru](mailto:abserber@mail.ru)*

За результатами проведених досліджень синтезовано високотемпературні надпровідники складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Встановлено область гомогенності, зміну параметрів елементарної комірки. Досліджено, що температура переходу в надпровідний стан перевищує 80 К.

**Ключові слова:** ВТНП,  $\text{Bi}2212$ , рентгенографічний аналіз, параметри елементарної комірки

*Стаття постуила до редакції 15.08.2012; прийнята до друку 15.09.2012.*

### Вступ

Ключовим для проблеми ВТНП є питання критичної температури від характеристики речовини. Інтерес до високотемпературних надпровідників (ВТНП) пояснюється в першу чергу тим, що підвищення робочої температури до азотної дозволить суттєво спростити та здешевити системи криогенного забезпечення, збільшити їх надійність.

Виконана величезна робота з питання синтезу нових високотемпературних надпровідних складів в спробах збільшити критичну температуру [1]. На сьогоднішній день відомо більше 50 таких складів, які іноді представляють собою цілі сімейства надпровідників. Всі ці складні хімічні сполуки об'єднує наявність надпровідних площин  $\text{CuO}_2$  та анізотропна структура матеріалу [2].

На даний час найбільш перспективними з точки зору критичної температури переходу в надпровідний стан  $T_c$  є вісмутові і талієві купрати. Виявлення надпровідності в системах  $\text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$  і  $\text{Tl} - \text{Ba} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$  [3, 4] забезпечило не тільки появу сполук з надвисокою  $T_c$  (~ 125 К), але також виявило структуру, загальну для всіх надпровідників на основі міді.

Дослідження та створення нових функціональних матеріалів є областю найбільш інтенсивного розвитку сучасного фізичного та хімічного матеріалознавства, а вивчення високотемпературних оксидних надпровідників на основі вісмуту і талію є однією з перспективних областей для створення нових матеріалів з метою визначення можливості їх застосування в різних галузях науки та техніки.

Талієві надпровідні оксиди мають більш високі  $T_c$ , але є токсичними та складними в одержанні. Крім того, існує ряд проблем, основною з яких є крихка оксидна структура, що сприяє швидкому виникненню та розвитку структурних дефектів та призводить до різкого погіршення надпровідних властивостей [5]. Тому з метою підвищення критичної температури важливим є легування талієм вже існуючих систем з стабільною температурою переходу в надпровідний стан.

### I. Об'єкт та мета дослідження. Методика експерименту

Метою даної роботи є дослідження впливу заміщення  $\text{Bi}^{3+}/\text{Tl}^{3+}$  на структурні параметри та електрофізичні властивості ВТНП кераміки складу  $\text{Bi}2212$  і  $\text{Bi}2223$ .

Одержання полікристалічних зразків складних купратів вісмуту ВТНП складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) проводили твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору [6]. На першій стадії порошки  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{CuO}$ , взяті у стехіометричному співвідношенні 2:1:2 та 2:2:3, ретельно перетирали в агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях в муфельній печі протягом 12 годин при температурі  $840^\circ\text{C}$  до зникнення коливачів груп  $\text{CO}_3^{2-}$  на ІЧ – спектрах. До одержаного прекурсору додавали розраховані кількості  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 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

Таблиця

Параметри елементарної комірки для систем складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  і  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

Вихідний склад	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,824(1)	30,66(2)	448(1)
$\text{Bi}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,827(3)	30,88(3)	452(1)
$\text{Bi}_{1,9}\text{Tl}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,831(4)	30,92(4)	454(2)
$\text{Bi}_{1,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,835(6)	30,88(5)	454(2)
$\text{Bi}_{1,7}\text{Tl}_{0,3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,841(1)	30,9(9)	456(2)
$\text{Bi}_{1,6}\text{Tl}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,834(5)	30,91(5)	455(2)
$\text{Bi}_{1,5}\text{Tl}_{0,5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3,841(6)	30,94(5)	456(2)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,848(3)	37,26(4)	552(25)
$\text{Bi}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,847(2)	37,82(3)	560(17)
$\text{Bi}_{1,9}\text{Tl}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,822(2)	37,94(4)	554(20)
$\text{Bi}_{1,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,811(2)	37,95(4)	551(21)
$\text{Bi}_{1,7}\text{Tl}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,816(3)	37,66(3)	549(20)
$\text{Bi}_{1,6}\text{Tl}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,809(3)	36,86(4)	535(23)
$\text{Bi}_{1,5}\text{Tl}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3,802(5)	37,12(7)	537(39)

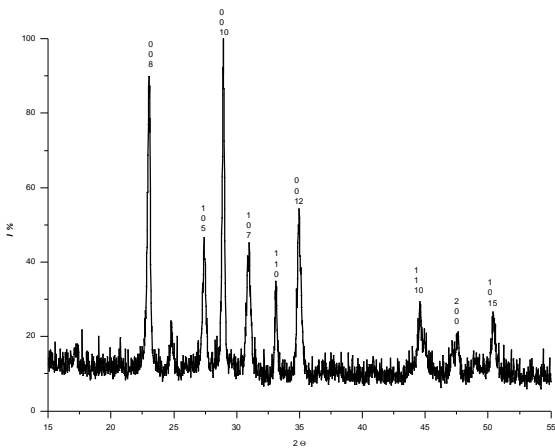


Рис. 1. Рентгенограма зразку складу  $\text{Bi}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .

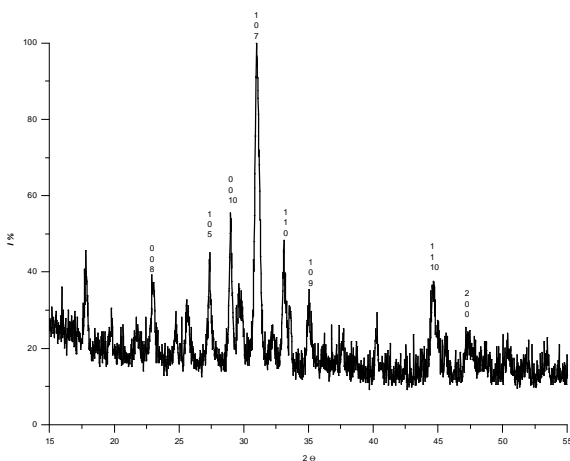


Рис. 2. Рентгенограма зразку складу  $\text{Bi}_{1,5}\text{Tl}_{0,5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .

перетираннями. На третій стадії 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 термопар хромель-алюмель, що була під'єднана до регулятора температури (точність регулювання  $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Формування ВТНП фази відбувається на третій стадії синтезу при прожарюванні зразків в атмосфері кисню.

Загартування зразків проводили при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури, поміщаючи одержані зразки у ексикатор.

Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче "х.ч". Всі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів, були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу [7].

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

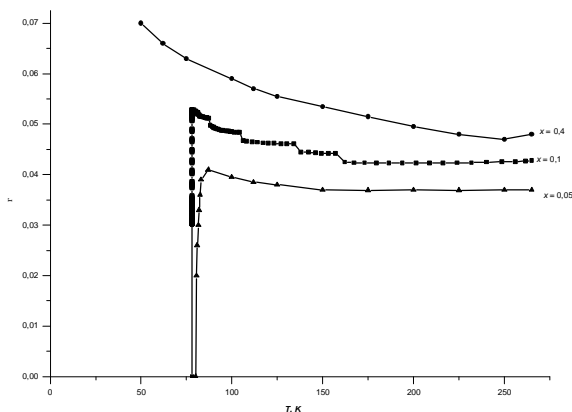
Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на

дифрактометрі ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю  $1 - 4^\circ/\text{хв}$ . Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin.

Електропір зразків і його температурну залежність в інтервалі  $300 - 77 \text{ K}$  вимірювали на установці "ПІУС - 1 УМ", чотириохондовим методом.

## II. Результати та їх обговорення

Рентгенографічні дослідження зразків показали, що таблетки з початковим складом  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  і  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) були однофазними.



**Рис. 3.** Температурна залежність електроопору для зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , де  $x = 0,05; 0,1; 0,4$ .

Зразки 2212- та 2223-фаз з частковим заміщенням вісмуту на талій за даними рентгенографічного аналізу містять тетрагональну  $P4/mmm$  фазу. Рентгенографічні дослідження зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  і  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) показали, що гомогенність в них зберігається для складів до  $x \leq 0,5$ . На рис. 1 та рис. 2, як приклад, наведені рентгенограми зразків складу  $\text{Bi}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1,5}\text{Tl}_{0,5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .

Зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  в системі  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  спостерігається збільшення параметрів  $a$  та  $c$ , а також об'єму елементарної комірки  $V$  (табл.). Для системи  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  спостерігається протилежна картина: зі збільшенням ступеня заміщення параметри  $a$ ,  $c$  і  $V$  зменшуються (табл.).

Параметри кристалічних ґраток для зразків складу  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  і  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) наведено у табл.

Вимірювання залежності опору від температури показали, що критична температура переходу в

надпровідний стан для зразків системи  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) зменшується нижче температури кипіння рідкого азоту.  $T_c$  для зразку системи

$\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  з  $x = 0,05$  складає  $\sim 80$  К, з  $x = 0,1$   $\sim 78$  К. При  $x \geq 0,4$  зразки не проявляють надпровідних властивостей.

Залежності опору від температури зразків з початковим складом  $\text{Bi}_{1,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tl}_{0,1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  та  $\text{Bi}_{1,6}\text{Tl}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  наведені на рис. 3.

З рис. 3 видно, що зразки мають характерну для металів зміну залежності  $\rho/T$ , але при зростанні  $x$  величина  $T_c$  зменшується до показника, нижчого температури кипіння рідкого азоту.

## Висновки

В результаті експерименту було визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу

$\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  і  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ).

Показано, що ізовалентне заміщення вісмуту на талій відбувається в досить широких межах ( $x \leq 0,5$ ), але і в цьому випадку спостерігається поступове погіршення надпровідних властивостей.

За даними, одержаними в результаті досліджень, не ідентифіковано проявів надпровідності в зразках системи  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в порівнянні з пльомбумвісними зразками такого ж складу. В системі  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  надпровідність має місце, проте  $T_c$  є дещо нижчою, ніж в  $\text{Bi}2212$ .

**Корбут І.О.** – аспірант;

**Наумова Д.Д.** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;

**Неділько С.А.** – доктор хімічних наук, професор.

- [1] A. Mourachkine. Room-Temperature Superconductivity (Cambridge International Science Publishing, 2004).
- [2] M.R. Presland et al. Physica C 176(1-3), 95 (1991).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano. Japanese Journal of Applied Physic 27, L209 (1988).
- [4] Z.Z. Sheng, A.M. Hermann. Nature 332(6160), 138 (1988).
- [5] V.V. Lobachev, V.G. Jarzhemskij, A.S. Holmanskiy. Jelektronnyj matematicheskij i mediko-biologicheskij zhurnal 6(4), (2004).
- [6] A.P. Mozhaev, V.I. Pershin, V.P. Shabatin. Zhurnal vsesojuznogo himicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva 34(4), 504 (1989).
- [7] G. Sharlo. Metody analiticheskoy himii. Kolichestvennyj analiz neorganicheskikh soedinenij (Himija, Moskva, 1965).

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

## **Influence of Substitution in HTSC Phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ i $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ of Bismuth by Thallium**

*Kyiv Taras Shevchenko National University, chemical department  
01601, Kyiv, Volodymyrska str., 64/13, 044-239-33-06  
e-mail: [abserber@mail.ru](mailto:abserber@mail.ru)*

High temperature superconductors  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  and  $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) were synthesized according to the research results. The homogeneity region, change of unit cell parameters were determined. The transition temperature in superconducting state exceeds 80 K.

**Keywords:** HTSC, Bi2212, рентгенографічний аналіз, параметри елементарної комірки.