

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису
УДК 537.312.62 : 541.461 :
548.86

ГОЛУБОВА ГНЕССА ВОЛОДИМИРІВНА

ЗАМІЩЕНІ ВІСМУТОВІ ТА ТАЛІВВІ КУПРАТИ З ВЛАСТИВОСТЯМИ
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКІВ

02.00.01 - неорганічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук

Київ - 1993

Дисертаційна робота виконана в Київському університеті
імені Тараса Шевченка

Науковий керівник	кандидат хімічних наук, доцент Неділько С. А.
Офіційні опоненти	доктор хімічних наук, Мазуренко В. А. кандидат хімічних наук, Тречевська В. В.
Провідна установа	Інститут металознавства АН України

Захист відбудеться *27 вересня* 1993 р. на засіданні спеціалізованої ради К 068.18.12 у Київському університеті імені Тараса Шевченка (252017, Київ 17, ГСП - 601, вул. Володимирська 60, хімічний факультет), о 14⁰⁰ год.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Київського університету.

Автореферат розісланий *26 серпня* 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради К 068.18.12,
кандидат хімічних наук, доцент *Горлач* В. Ф. Горлач

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00815355 (R)

ДТВ. 24.953

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Видатне відкриття К. Мюллером та Д. Беднорцем у жовтні 1986 року цілого класу оксидних матеріалів, що мають високі температури переходу у надпровідний стан - так званих високотемпературних надпровідників (ВТНП) - викликало серію робіт з ВТНП у багатьох країнах світу. Якщо в перших публікаціях з ВТНП мова йшла про $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ з критичною температурою $T_c = 30-40$ К, то вже через декілька місяців було одержано матеріал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, що надійно забезпечував $T_c = 90-92$ К. Та обставина, що T_c нового надпровідника виявилась вищою від температури кипіння азоту 77 К, викликало квазу реакцію з боку дослідників ВТНП у багатьох країнах. Перед матеріалознавцями виник цілий ряд проблем. Хоч деякі з них носять традиційний характер: пошук нових надпровідників з більш високими значеннями T_c , проблема вибору надійних методів синтезу, а також встановлення кореляцій: умови синтезу - структура матеріалу - властивість, актуальність проблеми являється безперечною.

Серед проблем ВТНП-матеріалів, що характеризуються досить несподіваними для класичного матеріалознавства аспектами, необхідно акцентувати увагу на проблемі деградації - процесу монотонного погіршення надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів, що відбувається при їх зберіганні та експлуатації.

Значні зусилля дослідників спрямовано також на пошуки характеристик ВТНП-матеріалів за рахунок легування як неметалічними, так і металічними підрешіток ішими атомами. Експериментальні роботи такого роду виявлялись досить складними у виконанні, оскільки ВТНП-фази притаманні численні фазові переходи у тих чи інших умовах, у тому числі при направленому введенні в решітку домішок чи відповідних заміщених атомів, а тому, дослідити роль заміщеників у проявленні властивостей матеріалів, що самоорганізуються у рамках заданої структури, далеко не просто.

Таким чином, актуальність досліджень, ким вносяться дана робота, не викликає сумніву, оскільки її результатом повинно стати формування рекомендацій для направленного синтезу ВТНП-матеріалів на основі оксидів азоту та талів з високим T_c , для котрих до того ж характерна по відношенню до дії домішок (каторів більша стабільність, ніж у відношенні ВТНП на основі оксидів ітрію, берію та ніді).

До моменту завершення даної роботи, незважаючи на значну кількість публікацій, присвячених синтезу та дальшим дослідженням властивостей ВТНП-матеріалів, одержаних на основі оксидів вісмуту та талію, основна увага дослідників приділялась методом твердофазного синтезу ВТНП-матеріалів. Тому при одержанні нових вісмут- та талійвмісних ВТНП-матеріалів нами була використана започаткована на кафедрі неорганічної хімії Київського університету методологія формування шкати шляхом сумісного осадження компонентів, що враховувала специфіку зміни стану змбранних іонів в умовах дії технологічних факторів.

Питанн кореляції склад - структура - властивість при комплексному дослідженні одержування композицій у ряді випадків проведено при тісному співробітництві з науковими групами лабораторії високотемпературних надпровідних матеріалів фізичного Інституту ім. М. П. Лебедева РАН, м. Москва та Інституту Поверхні АН України, м. Київ.

Дисертаційна робота виконувалась у рамках Державної науково-технічної програми "Високотемпературна надпровідність".

Мета роботи - виявити переваги використання методу сумісного осадження компонентів у випадку одержання ВТНП-матеріалів на основі оксидів сполук вісмуту та талію, визначити умови одержання ВТНП-матеріалів з високим T_c методом сумісного осадження компонентів, дослідити вплив легувачки домішок (природа, концентрація), характеру розподілу та взаємодії з матричними компонентами на формування мікроструктури при спіканні шкати, при цьому актуальним завданням є визначення впливу заміщень у всіх типах піддріток вісмут- та талійвмісних ВТНП-матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити ряд завдань, у тому числі:

- визначити оптимальні умови синтезу ВТНП-матеріалів на основі оксидів вісмуту та талію методом сумісного осадження;
- отримати модифіковані ВТНП-матеріали на основі оксидів вісмуту та талію;
- провести рентгенографічне дослідження та визначити електрофізичні властивості нових ВТНП-матеріалів;
- визначити особливості деградації ВТНП-матеріалів.

Наукова новизна роботи полягає в наступних положеннях:

1. Оптиміальні умови формування ВТНП-матеріалів на основі оксидів вісмуту та талію методом сумісного осадження.

2. Синтез Bi- та Tl-змішаних ВТНП-матеріалів із введенням в піддріттку вісмуту та талію атомів срібла, вісмуту, стибію, олова, індію та заліза.

3. Особливості деградації $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{21\pm\delta}$ одержаного методом сумісного осадження, при дії різних факторів (зміна температури, числа термодинамічних циклів - нагрівання, тиску гарячої води, обробка кислотами та лугами).

Практична цінність роботи. Враховуючи специфіку поведінки сполук вісмуту та талію модифіковано прийом методології одержання керамік шляхом сумісного осадження компонентів, що стало основою розробленого препаративного методу одержання вісмутових ВТНП, які мають підвищену стійкість до дії зовнішніх факторів, що руйнують надпровідну фазу. На створення перспективної для практичного використання кераміки одержано авторське свідоцтво.

Знайдено можливість ізо- та гетеровалентних заміщень у вісмутових та талієвих ВТНП-матеріалах.

Виявлено вплив заміщувачів атомів на стабільність властивостей окисноокисаних ВТНП-матеріалів.

Знайдено особливості деградації $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{21\pm\delta}$.

На захист вносяться наступні подання:

-сукупність експериментальних даних по визначенню оптимальних умов синтезу оксидних фаз, що мають високотемпературні надпровідні властивості в системах Bi-Sr-Ca-Cu-O та Tl-Ba-Ca-Cu-O;

-результати досліджень особливостей ізо- та гетеровалентних заміщень вісмуту та талію в сполуках Bi-Sr-Ca-Cu-O та Tl-Ba-Ca-Cu-O;

-результати оцінки електрофізичних властивостей синтезованих матеріалів;

-результати дослідження особливостей лінійної деградації $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{21\pm\delta}$.

Апробація роботи та публікації. По темі дисертації опубліковано 18 статей та тез доповідей. Матеріали дисертації доповідалися на I Всесоюзній нараді з ліній та технології надпровідних матеріалів (Москва, 1988р.), I Всесоюзній нараді з ВТНП (Київ, 1988р.), XII Всесоюзній нараді "Промислове використання електронів і дослідження неорганічних в координаційних сполуках"

(Київ, 1968р.), I Всесоюзній конференції з ВТНП (Київ, 1980 р.), XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Смільферополь, 1989р.), VI Всесоюзній конференції "Фізхімія - 90", конференції "Materials sciences high technology" (Dresden, 1990г.), Міжнародному семінарі з високотемпературної надпровідності (Дубня, 1989 р.), XIV International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference (Київ, 1992 г.), VI Нараді по кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (1992 р.), XIII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992 р.).

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків та списку літератури.

Дисертаційна робота викладена на 140 сторінках машинописного тексту, ілюстрована 21 таблицями, 26 рисунками. Список літератури складається з 148 найменувань.

Робота складається з вступу, шести розділів, висновків та списку літератури.

Робота виконана в лабораторії "Синтез неорганічних сполук та матеріалів для нової техніки" кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка.

У вступі коротко обґрунтована актуальність проблеми одержання ВТНП-матеріалів з відтвореннями властивостями методом сумісного сондження. На основі аналізу літературних відомостей проведено вибір теми та основних завдань дослідження. Описано об'єкти та методи дослідження. Показана наукова новизна та практична цінність результатів роботи.

Огляд літератури. Розглянуто літературні відомості про методи синтезу вісмутових та телуричних ВТНП, про рентгенографічні та електросетричні дослідження деяких без представників цих двох родин, відомості про деградація ВТНП-матеріалів під впливом дії зовнішніх факторів та при дії деяких німічних реагентів. Розглянуто також дані про вплив деяких легувачів додатків на властивості телурики та вісмутових ВТНП. Особливу увагу в огляді літератури приділено розгляду різних методів синтезу телурики та вісмутових ВТНП. Встановлено, що переважна більшість описаних ВТНП одержані твердофазним методом.

У другому розділі представлено обґрунтування методів синтезу та вибору експериментальних умов, приготування та аналіз вигідних роз-

чних, методики експерименту та фізико-хімічні методи дослідження одержаних сполук.

Третій розділ присвячено дослідженню умов сумісного осадження компонентів для одержання вихідної шкати з метою одержання відповідних прекурсорів при синтезі $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{22}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{1028}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{228}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_4\text{O}_{228}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{1028}$.

Як вихідні компоненти при синтезі ВТНП-керамічних матеріалів були використані оксиди та нітрати необхідних металів. Вивчено умови сумісного осадження вісмуту, кальцію, стронцію та міді в водних розчинах їх нітратів з метою знаходження оптимальних умов виділення шкати, послідовна термічна обробка якої дозволяє б одержати необхідний матеріал чи відповідну фазу-прекурсор для одержання певного ВТНП. Як осаджувачі було використано карбонат калію, оксалат калію, натрій, амонію, а також ооксалетну кислоту. Було вивчено наступні системи: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} (\text{CH}_3\text{COCH}_3)$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} (\text{CH}_3\text{COCH}_3)$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} (\text{CH}_3\text{COCH}_3)$. Результати дослідження осадження як індивідуальних компонентів, так і їх сумішей, показали, що повного осадження компонентів (за винятком вісмуту) можна досягти в системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при pH 0-1 та подвійному надлишку оксалетної кислоти (по відношенню до сумарного вмісту металів) з 50% вмістом ацетоу. Нітрат вісмуту існує в розчині тільки в присутності великого надлишку азотної кислоти. Потрапляючи у середовище з меншою кислотністю більша частина вісмуту відразу ж гідролізує та випадає в осад у вигляді оксиднітрату вісмуту, що перешкоджає одержанню гомогенної шкати, а із опьясколоми розчинів не адяється повністю осадити вісмут з ішими компонентами (рис. 1).

Синтез ВТНП-фаз складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{22}$ проводили методом сумісного осадження оксалетів металів (за винятком вісмуту). Вісмут додавали в вигляді оксиду Bi_2O_3 до опівосадженої шкати, що містала оксалети кальцію, стронцію та міді в кількості, необхідній для одержання опіввідношення $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 2:2:1:2$. Одержану шкату перетирали, пресували в таблетки та віджигали. Проведено вивчення температурних режимів одержання Bi-ВТНП кер-

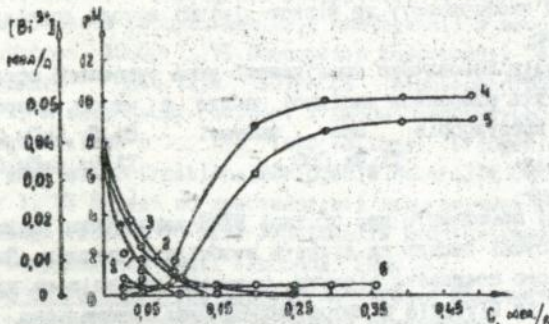


Рис. 1. Залежність вмісту бісмуту (1,2,3) та pH (4,5,6) у суміші $Bi(NO_3)_3 - R$; де $R - K_2CO_3 + CH_3COONH_3$ (1,4); $R = K_2CO_3 + H_2O$ (2,5); $R = H_2C_2O_4 + H_2O$ (3,6); від осаджувача.

мік із озидосадженою шихти, що містила Sr, Ca, Cu та Bi_2O_3 . Сполуки одержали бісмутових ВТНП складу $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{81g}$ захищений авторським озидоцтвом. ВТНП-фази складів $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{102g}$ та $Bi_{2-x}Me_xSr_2Ca_2Cu_3O_{102g}$ (де Me - Sb, Pb) також одержували методом сумісного осадження металів з послідовними відпалюваннями для одержання фази-прекурсор, до якого додавали розраховані кількості Bi_2O_3 , PbO чи Sb_2O_3 , розтирали в агатовій ступці, пресували таблетки та відпалювали при $820-860^\circ C$ протягом ≈ 200 год.

Таливмісні керамічні матеріали одержували в дві стадії. Спочатку одержували відповідну фазу-прекурсор методом сумісного осадження оксидів металів (Ba, Ca, Sr) з наступним відпалюванням при $830^\circ C$. Далі змішували її з необхідними кількостями Ti_2O_3 та легувачки домішок, ретельно розтирали в агатовій ступці, пресували таблетки та відпалювали при $820-860^\circ C$ з струменем азоту. Окремі таливмі зразки одержували традиційним твердофазним синтезом, до якого були внесені деякі корективи в зв'язку з леткістю таливмішних сполук при високій температурі.

Для зразків $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{81g}$, одержаних у різних температурних режими за даними рентгенофазового аналізу спостерігається присутність в основному фази 2212 з незначними домішками фаз 2201 та 2223. Найбільший вміст високотемпературної фази знайдено для зразка, відпаленого 50 год. при $870^\circ C$ та охолодженого безпосеред-

ньо у піщи (табл. 1).

На рис. 2 наведено результати вивчення температурної залежності електроопору вісмутових матеріалів, одержаних методом сумісного осадження.

Рентгенографічний аналіз $Tl_2Ba_2CuO_{6\pm\delta}$ показав наявність надпровідної фази 2201 та невелику домішку Tl_2O_3 . Параметри елементарної комірки $Tl_2Ba_2CuO_{6\pm\delta}$: $a = 0,385$ нм та $c = 2,320$ нм, що добре узгоджується з відомими з літератури. Рентгенографічне вивчення матеріалу складу $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_2O_{10\pm\delta}$ ($a = 0,385$ нм та $c = 3,584$ нм) показало, що одержані зразки практично одnofазні. $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_2O_{10\pm\delta}$ також кристалізується в тетрагональну решітку з параметрами $a = 0,385$ нм та $c = 2,930$ нм, що узгоджується із значеннями параметрів для цієї фази, приведеними в літературі.

Вивчення температурної залежності електроопору галійових зразків показало, що вони являються надпровідниками з характеристиками: $T_c^{B=0} = 80$ К (2201), $T_c^{B=0} = 90$ К (2212), $T_c^{B=0} = 123$ К (рис. 3).

Таблиця 1.

Параметри елементарних комірок зразків $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8\pm\delta}$.

Умови термообробки	T_c, K	Параметри решітки			Структура
		a, нм	b, нм	c, нм	
870°C, 20 год. околодк. в печи.	$T_c^{B=0} = 60$	0,382	-	3,07	тетрагон.
	$T_c^{B=6} = 73$	0,382	-	2,47	тетрагон.
		0,563	2,70	3,17	ромб.
870°C, 30 год. околодк. в печи.	$T_c^{B=0} = 120$	0,563	2,67	3,17	ромб.
	$T_c^{B=6} = 90$	0,380	1,89	3,29	псевдортон.
	$T_c^{B=6} = 85$				
870°C, 60 год. околодк. в печи.	$T_c^{B=0} = 85$	сл. 0,563	2,70	3,17	ромб.
	$T_c^{B=6} = 40$	0,380	1,89	3,21	псевдортон.

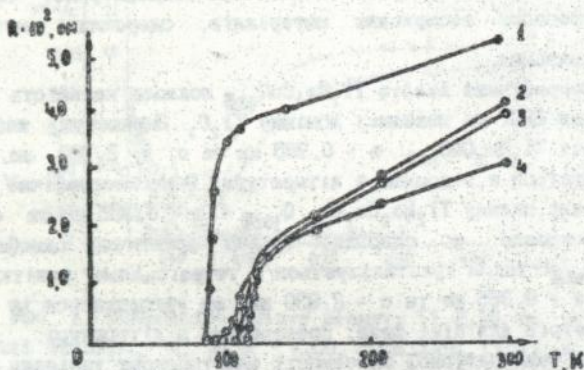


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности:

- 1 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10}$; 2 - $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$;
 3 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$; 4 - $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$.

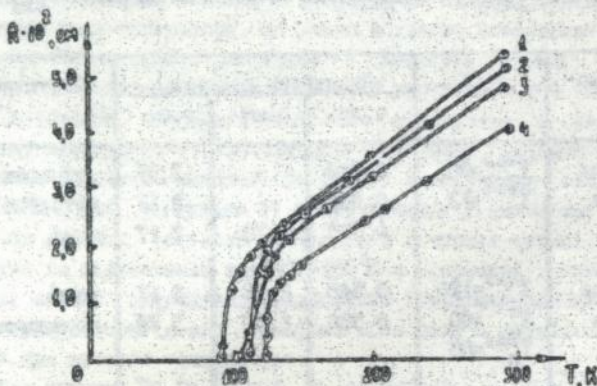


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры:

- 1 - $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10}$; 2 - $\text{Tl}_{1.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$;
 3 - $\text{Tl}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ag}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$; 4 - $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$.

Розділ четвертий присвячено вивченню замієних Bi- та Tl- ВТНП. Введення в систему Bi-Sr-Ca-Cu-O невеликих кількостей свинцю дозволяє різко прискорити утворення фаз 2223 у вихідній композиції, збільшити процент Tl вмісту та підняти температуру переходу у надпровідний стан вище 100 К.

Методом сумісного осадження оксалатів синтезовано матеріали складу $Bi_{1-x}Pb_{0.3}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_{10±δ}$; $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_{10±δ}$; $Bi_{1-y}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10±δ}$. Зразок $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10±δ}$ з $T_c^{H=0} = 106$ К (рис. 2) близький до модельного $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.8}Ca_2Cu_3O_{10±δ}$ (описаного в літературі), синтезованого за керамічною технологією, що містить практично одну фазу 2223. Рентгенофазовий аналіз $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10±δ}$ виявив, що фаза кристалізується в тетрагональній елементарній комірі з параметрами $a = 0,542$ нм та $c = 3,60$ нм. Параметри елементарних комірок для останніх зразків, що містять свинець, а a та $b \approx 0,530$ нм та $c \approx 3,60$ нм.

Синтезовано ряд зразків загального складу $Bi_{2-x}Sb_xSr_{2.3}Ca_{0.5}Cu_2O_{8±δ}$, де $x = 0; 0.2; 0.5; 1.0$. За даними резистивних вимірів із складів, що містили стибій, надпровідні властивості виявив лише зразок з $x = 0.2$. При підвищенні вмісту стибію зразки проявляли властивості, характерні для надпровідників.

Одночасне замієння вісмуту у складі $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10±δ}$ на свинець та стибій призводять до деякого збільшення вмісту фази 2223, при цьому надпровідний перехід починається близько 122 К, а $T_c^{H=0} = 88$ К. Резистивні вимірювання та якісна оцінка ефекту Нейснера дозволяють зробити висновки, що при використанні для синтезу Bi(Pb,Sb) - вмієних зразків шкідливі сумісноосаджених оксалатів Sr, Ca, Cu одержуть зразки з більшим вмістом НП - фази.

Рентгенографічне звичення фаз, що існують у системі Bi(Pb,Sb)-Sr-Ca-Cu-O, показало, що всі вони кристалізуються у тетрагональній кристалічній решітці та відрізняються в основному за величиною параметру c.

Далі наведено результати експериментальних досліджень кількостей замієння у піддрітних талих, бірих та мілі талих надпровідних фаз складу 2223, 2212 та 1223. Як замієння використані свинець, срібло, вісмут, стибій, індій та залізо.

Вісмутові ВГПТ-фази, що містять свинець та стибій,

Вихідний склад	Ідент. фаза	Параметри решітки			Дом. фази
		a, нм ±0,001	b, нм ±0,001	c, нм ±0,02	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_8$	2212	0,540	0,541	2,48	CaO, CuO
$\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,2}\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_8$	2201	0,537	0,538	2,45	
	2212	0,537	0,538	3,08	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$
$\text{BiSbSr}_{2,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_8$	2201	0,535	0,538	2,45	$\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{O}_6$
	2212	0,542	0,543	3,07	CuO
$\text{Bi}_{1,1}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	2223	0,542	0,543	3,72	CuO

Зразки загального складу $\text{Tl}_{2-2x} \text{Ag}_x \text{Pb}_y \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10z}$ ($0 \leq x \leq 0,4$; $0 \leq y \leq 0,4$) містять окрім основної фази 2223 незначні домішки оксидів талію та міді. Величина параметру a коливається близько 0,375 нм та з межа 0,001 нм не залежать від складу; величина параметру c змінюється в залежності від заміщення та знаходиться в межах від 0,384 нм ($\text{Tl}_2 \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10z}$) до 3,570 нм ($\text{Tl}_{1,8} \text{Ag}_{0,2} \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10z}$).

У зразках загального складу $\text{Tl}_{2-2x} \text{Ag}_x \text{Bi}_y \text{Ba}_2 \text{Ca}_{1-y} \text{Sr}_y \text{Cu}_2 \text{O}_{8z}$ ($0 \leq x \leq 0,5$; $y = 0,5$), одержаних кермічним методом, зміст домішок оксидів звичайно вищий, ніж у зразках серії, описаної вище. Основною фазою є фаза 2212, параметри якої визначено у даному випадку як $a = 0,543$ нм та $c = 2,970$ нм (табл. 3).

Результати досліджень показали, що заміщення талію на Ag та Bi знижує T_c з 103 К (стехіометричний склад) до 95 - 98 К ($x = 0,1$; 0,2). Подальше заміщення Ca на Sr приводить до зниження T_c до 80 - 80 К ($y = 0,5$). Слід відмітити, що введення стронцію робить величину R/T невідповідновою (R роже іє збільшення T_c), тобто призводить до посиленню коїліс заряду. Невідповідновою характер залежності R/T для зразків, що містять стронцій, може бути пов'язаний із значним змістом у них вільних оксидів.

Таблиця 3.

Параметри елементарних комірок таліївки ВТНП, що містять срібло, свинець, вісмут та стронцій.

Склад	$a \pm 0,001$, нм	$c \pm 0,02$, нм
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$	0,542	3,56
$Tl_{1,6}Ag_{0,4}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$	0,541	3,57
$Tl_{1,6}Ag_{0,3}Pb_{0,1}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$	0,541	3,57
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8 \pm \delta}$	0,542	2,98
$Tl_{1,6}Ag_{0,1}Bi_{0,1}Ba_2CaCu_2O_{8 \pm \delta}$	0,543	2,98
$Tl_{1,6}Ag_{0,2}Bi_{0,2}Ba_2CaCu_2O_{8 \pm \delta}$	0,543	2,97
$Tl_{1,6}Ag_{0,2}Bi_{0,2}Ba_2Ca_{0,5}Sr_{0,3}Cu_2O_{8 \pm \delta}$	0,543	2,99

При введенні Ag та Pb до складу фази 2223 T_c зникаються з 123 К (2223) до 116 К ($Tl_{1,6}Ag_{0,2}Pb_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$) та до 100 К ($Tl_{1,6}Ag_{0,3}Pb_{0,1}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$). ΔT зростає як у першому, так і в другому випадку (рис. 3). Зміцна (до 20 моль.%) заміна Tl на Ag та Pb дозволяє одержати ВТНП з $T_c = 100 - 115$ К. Введення Ag та Bi (до 20 моль.%) також дозволяє зберегти високі значення T_c , однак часткова заміна Ca на Sr значно впливає на величину T_c . Виявлено також, що більш високий вміст основної надпровідної фази спостерігається для зразків, одержаних методом сумісного осадження компонентів у вигляді оксалатів.

Введення у $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$ ($T_c = 123$ К) стибію значно знижує критичну температуру надпровідного переходу ($T_c = 96$ К). Одночасна присутність Sb та Pb, очевидно, підвищує вміст фази 2223 у зразку з $T_c = 96$ К (як і у випадку вісмутовки ВТНП), порівняно зі складом, що містить тільки стибій.

Рентгенофазовий аналіз констатує утворення багатofазних зразків у досліджуваних системах. У складі $Tl_{1,6}Sb_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10 \pm \delta}$ разом з основною фазою типу 2212 присутні фази 2223 та 1212. Відбір рефлексів цих фаз, що спостерігається на дифрактограмі, ідентифіковано на основі тетрагональної елементарної комірки з параметрами $a = 0,387(4)$ нм; $c = 2,940(2)$ та $1,277(7)$ нм відповідно.

$Ti_{1-x}Sb_{0,2}Pb_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$ являє собою фазу ізоморфну фазі 2223 з невеликими домішками змішаних оксидів, що містять надлишок Sb та Pb, котрі не ввійшли у надпровідну структуру.

Для вивчення впливу заміщення у талієвій та барієвій підвістках на НП властивості талієвих фаз складу 2223 та 1223 був вибраний талок індію - безпосередній аналог талію по групі. Вивчення впливу індію при введенні його у систему Ti-Ba-Ca-Cu-O представляє певний інтерес, оскільки індій використовують для підкладки електродів при резистивних вимірюваннях. Часткове заміщення талію на індій (до 40 моль.%) приводить до зниження T_c при збереженні структури. При еквімолярному заміщенні талію на індій формується фаза ізоморфна $TiBa_2Ca_2Cu_3O_{10\pm\delta}$.

Розділ п'ятий присвячений вивченню особливостей деградації зразків складу $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8\pm\delta}$, одержаних як методом сумісного осадження, так і традиційним керамічним, а також впливу на них деяких хімічних реагентів. Зразки, що знаходились у дистильованій воді з $t = 20^\circ C$, практично не змінювали ВТНП властивостей протягом 3х діб. При збільшенні часу витримки поступово зникає температура критичного переходу і розширюється область переходу в НП стан. Однак, при проварюванні цих зразків при $870^\circ C$ протягом 12 годин чи при поліруванні поверхні зразків під залежності R/T практично мало відрізняється від вихідної, але ΔT дещо збільшується.

Витримувани ВТНП зразків у дистильованій воді ($t = 20^\circ C$) при неперервному продуванні CO_2 приводить до появи на їх поверхні карбонатів лужноземельних металів, що легко визначається як методом ІЧ - спектроскопією, так і рентгенографічним. Необхідно відзначити, що проварювання зразків при $870^\circ C$ чи полірування їх поверхні не приводить до повного відновлення ВТНП-властивостей ($T_c = 75 K$, $\Delta T = 30 K$).

Особливо активно діє на $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8\pm\delta}$ водяна пара при підвищеній температурі ($100 - 150^\circ C$). Без помітного погіршення НП-властивостей зразок витримує обробку паром не більше 1 години, а 10 - годинна обробка приводить до практично повного руйнування НП-фаз.

У суцільній атмосфері (вологість 15% CO_2 , практично не впливає на НП-властивості зразка. У вологій атмосфері (вологість $\approx 60\%$) відбувається поступове руйнування НП-фаз. Так за 2 місяці

руйнується близько 20%. НП-фази Швидкість руйнування НП-фаз змінюється у наступному ряді $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH} \gg \text{NaOH}$. Зникнення НП-властивостей у цих розчинах пов'язана з розчиненням та переходом у рідку фазу окремих іонів чи всіх складових частин ВТНП матеріалу.

Зразки, одержані керамічним методом, менш стійкі до дії води, CO_2 , інших хімічних реагентів. Це можливо пояснюється більшою неоднорідністю кераміки, одержаної спіканням оксидів.

Цілий розділ присвячено визначенню взаємозв'язку між складом та природою і концентрацією парамагнітних центрів полікристалічних зразків типу $\text{Ti}_{2-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_y\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; y = 0; 0.5$) та $\text{Ti}_{2-(1+x+y)}\text{Ag}_x\text{Pb}_y\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4; 0 \leq y \leq 0.2$) методом ЕПР. Зміна співвідношення інтенсивностей сигналів, що спостерігається наряду із зростанням загального вмісту парамагнітних центрів при зміні стехіометричного коефіцієнту біля атомів срібла в загальній формулі матеріалів цього ряду, свідчить про те, що поряд з основною фазою 2223 у матеріалі зростає вміст фаз (чи фаз), до складу якої входять іони Cu^{+2} , магнітні моменти яких не скомпенсовані і які зумовлюють ефект ЕПР.

Висновки.

1. В результаті вивчення систем $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (CH_3COCH_3), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (CH_3COCH_3), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (CH_3COCH_3), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (CH_3COCH_3) знайдено оптимальні умови сумісного осадження компонентів. Показано, що повне осадження металів досягається у системі $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (CH_3COCH_3) при $\text{pH } 0 - 1$ та подвійному надлишку оксалатної кислоти (по відношенню до сумарного мольного вмісту металів) при формуванні фази-прекурсора.

2. Розроблено метод синтезу вісмутової ВТНП-кераміки складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$ шляхом сумісного осадження компонентів для формування шкати, що дозволяє одержувати цільну кераміку з більш високим, ніж у випадку прямого спікання оксидів чи карбонатів, вмістом надпровідної фази (захисений авторським свідоцтвом).

3. Розроблено методика синтезу $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{8\pm\delta}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8\pm\delta}$, $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10\pm\delta}$, за якими прекурсор $\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ одержували за

беда И. В., Воловик М. Н. // Тез. докл. I Всесоюз. совещания по высокотемпературной сверхпроводимости. - Харьков. - 1988. - Т. 3. - с. 98.

2. Изучение возможности замещения меди в ВТСП-керамике на никель и цинк / Скопенко В. В., Недьялко С. А., Панченко Г. В., Янко Т. П., Голубева И. В., Воловик М. Н. // В сб.: "Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов." Труды I Всесоюз. совещания. - Москва. - И. Наука. - 1989. - С. 199-200.

3. Керамические материалы на основе оксидов редкоземельных и щелочноземельных металлов, марганца и меди / Скопенко В. В., Недьялко С. А., Панченко Г. В., Янко Т. П., Голубева И. В. // Там же. - С. 201-202.

4. Колебательные спектры оксидной ВТСП-керамики / Недьялко С. А., Голубева И. В., Янко Т. П., Панченко Г. В. // Тез. докл. XII Всесоюз. совещания "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений". - Минск. - 1989. - С. 72.

5. Получение таллийсодержащей ВТСП-керамики / Скопенко В. В., Недьялко С. А., Голубева И. В. // Тез. докл. I Всесоюз. конференции по высокотемпературной сверхпроводимости. - Киев. - 1989. - Т. 3. - С. 35.

6. Исследование замещенных купратов таллия / Голубева И. В., Янко Т. П., Шпаковская Н. П., Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Мицен К. В. // Тез. докл. XII Респ. конф. по неорганической химии. - Алушта. - 1989. - С. 5.

7. Изучение условий совместного осаждения висмута, кальция, стронция и меди из водных растворов / Недьялко С. А., Голубева И. В., Воловик М. Н. // Вестн. КГУ. Химия. - 1990. - Вып. 31. - С. 19-22.

8. Способ получения высокотемпературных материалов / Скопенко В. В., Недьялко С. А., Голубева И. В., Воловик М. Н., Панченко Г. В. // Авт. свид. № 1672724. - 1991.

9. The compositions of oxide superconductors on the system Ti-Ca-Ba-Cu-O with dopants / Skopenko V. V., Nedilko S. A., Golubeva I. V., Golovashkin A. I., Anshukova N. V. // Тез. докл. конференции "Materials sciences high technology". - Dresden. - 1990.

10. Таллийная ВТСП-керамика, содержащая висмут, серебро и свинец / Недьялко С. А., Голубева И. В., Шпаковская Н. П. // Тез. докл. VI Всесоюз. конференции по физико-химии. - Москва. - 1990. -

Т. 111. - С. 140.

11. Оксидные сверхпроводящие составы, содержащие сурьму/ Недилько С. А., Лыко Т. П., Голубева И. В., Аншукова Н. П. // Журн. неорг. химии. - 1991. - 35. - № 11. - С. 2753-2756.

12. Одеркання надпровідної кераміки $Tl_2Ba_2CuO_8$ методом сумісного осадження/ Недилько С. А., Голубева І. В., Шпаківська Н. П., Дякін В. В., Таматар М. А., Ефанов В. С. // Вісник КДУ. - 1991. - Т. 32. - С. 11-13.

13. Мессбауэровское исследование таллиосодержащей ВТСП-керамики/ Недилько С. А., Голубева И. В., Шпаковская Н. П. // Тез. докл. к XII Респ. конференции по неорганической химии. - Алушта. - 1989. - С. 13.

14. Comparative characteristic of HTSC superconducted oxide materials/ Nedilko S. A., Golubeva I. V., Panchenko G. V., Moroz A. I. // Тез. докл. XIV International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference. - Киев. - 1992. - С. 140.

15. Таллиевые ВТСП, содержащие иодид/ Недилько С. А., Голубева И. В. // Тез. докл. VI Сессии по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. - Львов. - 1992. - С. 140.

16. Синтез и исследование соединений в системе $Tl-In-Ba-Ca-O$ / Недилько С. А., Голубева И. В. // Тез. докл. XIII Украинской конференции по неорганической химии. - Ужгород. - 1992. - С. 26.

17. Недилько С. А., Лыко Т. П., Голубева И. В. Влияние сурьмы на сверхпроводящие свойства купратов иттрия, висмута, таллия. // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58. - № 8. - С. 599-603.

18. Синтез и свойства ВТСП на основе $TlBaCaCuO$. / Аншукова Н. В., Голованский А. И., Голубева И. В., Мицен К. В., Недилько С. А. // Укр. хим. журн. - 1993. - Т. 59. - № 7. - С. 603-606.

М. С.

№ 27.953
АВ 27.953

Видання в розцінці **16. УН. 93** формат 60x84. 1/16
Стор. **129**, печ. лист. **Заказ № 33** граж **100**

ОНТИМІД УкрНІМО