

ВЕСТНИК БГУ

Научно-теоретический журнал
Белорусского государственного
университета

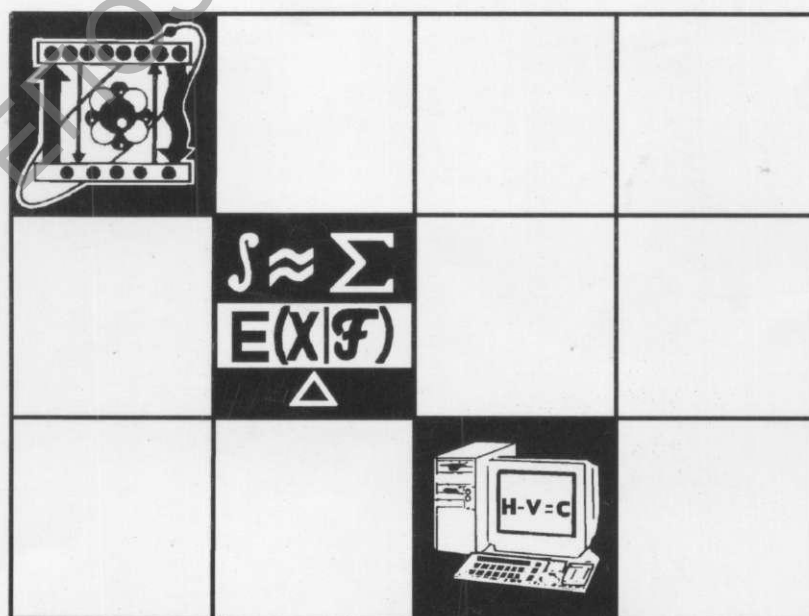
СЕРИЯ 1

Физика

Математика

Информатика

2/2008



ВЕСТНИК БГУ

Научно-теоретический журнал Белорусского государственного университета

Издается с января 1969 года
один раз в четыре месяца

СЕРИЯ 1

2/2008

Главный редактор

В.Г. РУДЬ

Редакционная коллегия серии:

В.М. АНИЩИК (*ответственный редактор*),

В.Г. БАРЫШЕВСКИЙ, В.В. БЕНЯШ-КРИВЕЦ (*зам. ответственного редактора*),
В.В. БОБКОВ, Е.С. ВОРОПАЙ (*ответственный секретарь*), В.И. ГРОМАК, М.А. ЖУРАВКОВ,
Э.И. ЗВЕРОВИЧ, А.И. КАЛИНИН, А.А. КИЛБАС, Ф.Ф. КОМАРОВ, В.И. КОРЗЮК,
П.Д. КУХАРЧИК, П.А. МАНДРИК, С.А. МАСКЕВИЧ, С.Г. МУЛЯРЧИК, Е.А. РОВБА,
И.В. СОВПЕЛЬ, В.И. СТРАЖЕВ, А.Л. ТОЛСТИК, Ю.С. ХАРИН,
С.Н. ЧЕРЕНКЕВИЧ, А.Ф. ЧЕРНЯВСКИЙ, Н.И. ЮРЧУК

МИНСК
БГУ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК LiF НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ -КЕРАМИК

Addition of alkaline metals is used for the decision of a problem on rise in temperature of transition in a superconducting condition (T_c). Their addition should lead to change of concentration of carriers as their valency is equal 1. Experimental works on reception of superconducting phases $Tl_2Ba_2CaCu_{2-x}Li_xO_y$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15$).

Изучение влияния условий синтеза высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики, в том числе и легирования, на ее физико-механические свойства, а также на критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c представляет научный и практический интерес. Легирование щелочными металлами должно приводить к изменению концентрации носителей, так как их валентность равна 1. Щелочные металлы могут являться хорошими заместителями катионов таллиевых ВТСП, так как ионные радиусы ряда Li – Cs находятся в интервале 0,059–0,167 нм и сопоставимы с ионными радиусами катионов таллиевых ВТСП: Tl – 0,0885; Ba – 0,147; Ca – 0,118; Cu – 0,065 нм. В

литературе имеются сведения о влиянии легирования литием на свойства ВТСП, в основном это касается висмутосодержащих ВТСП-материалов. Встречаются публикации, посвященные таллиевым сверхпроводникам [1]. Легирование литием, согласно имеющимся данным, может дать следующие результаты:

1) добавки лития существенно понижают точку плавления и температуру формирования висмутовых ВТСП [2–5], что позволяет синтезировать образцы при более низких температурах и существенно сокращает время отжига;

2) добавки лития повышают T_c и критический ток I_c как для Bi-2212, так и для Bi-2223 [5–7];

3) для Bi-2212 увеличение T_c с добавкой лития сопровождается ростом параметров решетки, особенно c [5–7];

4) замещение свинца на литий в висмутовых ВТСП эффективно понижает содержание кислорода и дырочную концентрацию, что приводит к более высоким значениям температуры сверхпроводящего перехода [8];

5) добавки лития повышают T_c и увеличивают долю фазы Tl-2223 [8].

Эксперимент

Образцы таллийсодержащих керамик готовили из пероксида бария, фтористого лития и оксидов таллия, меди, кальция (квалификация оксидов – ОСЧ).

Повышенную летучесть таллия учитывали путем добавления избыточного количества Tl_2O_3 (10 мас. %), так что исходная шихта имела состав:

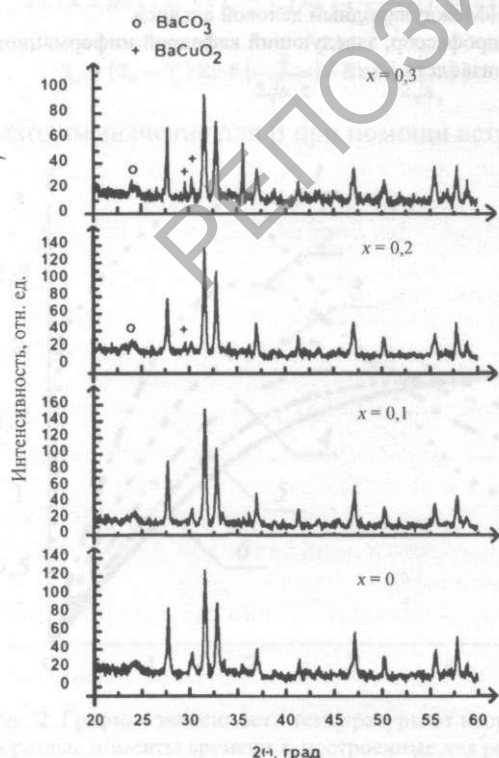


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов керамик состава $Tl_2Ba_2CaCu_{2-x}Li_xO_y$

$1,1 \times \text{Ti}_2\text{O}_3 + 2 \times \text{BaO}_2 + 1 \times \text{CaO} + (2 - x) \times \text{CuO} + x \times \text{LiF}$, где $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$.

Используемые реактивы имели следующую квалификацию: Ti_2O_3 – Ч, BaO_2 – ОСЧ, LiF – ОСЧ, CaO – ЧДА, CuO – ОСЧ. Для удаления следов гидроксида кальция CaO прокаливали при температуре 900°C в течение 1 ч. Смеси соответствующих количеств указанных компонентов тщательно перемешивали и перетерли в яшмовых ступках в среде этилового спирта. Предварительное прессование составов осуществляли при давлении 100 МПа (образцы представляли собой таблетки диаметром 12 и высотой 3 мм). Синтез образцов проводили в одну стадию на воздухе при температуре 840°C в течение 4 ч со скоростью $2,8^\circ\text{C}/\text{мин}$ в алундовых тиглях с притертыми крышками.

Для исследования фазового состава образцов применялся рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-4, CuK_α – монохроматическое излучение, шаг сканирования $0,05^\circ$, диапазон сканирования 20° – 60° , экспозиция 2 с в каждой точке).

Для всех синтезированных образцов резистивным (четырёхконтактным) методом на постоянном токе были измерены параметры сверхпроводящего перехода. Чувствительность нуля-индикатора составляла $5 \cdot 10^{-9}$ В. Значение T_c определялось как средняя точка отрезка между температурами, соответствующими 10 и 90 % сигнала.

Оценка среднего размера зерен, исследование микроструктуры излома и определение элементного состава (EDX-анализ) образцов проводились с помощью электронного микроскопа фирмы «LEO» (LEO-1420 RONTREC).

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные образцы имели тетрагональную структуру, причем с $x < 0,2$ были однофазными (фаза Tl-2212 ($\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$), в них возможно присутствие следов фазы α - BaCO_3 (на уровне фона)), образцы с $x \geq 0,2$ – многофазные и в качестве примеси содержат α - BaCO_3 ($a = 0,5314$ нм, $b = 0,8904$ нм, $c = 0,643$ нм), BaCuO_2 (ОЦК, $a = 0,1826$ нм) (рис. 1).

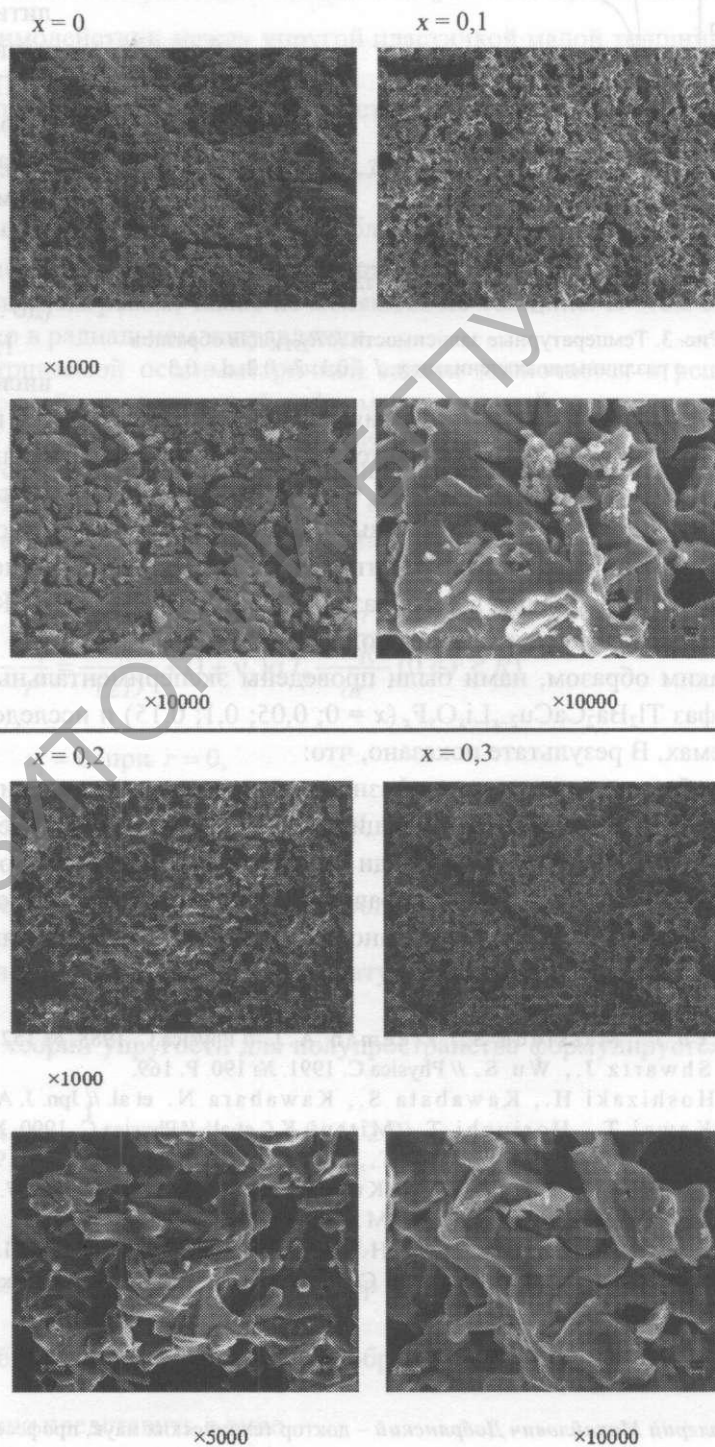


Рис. 2. Микроструктура образцов $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Li}_x\text{O}_y$

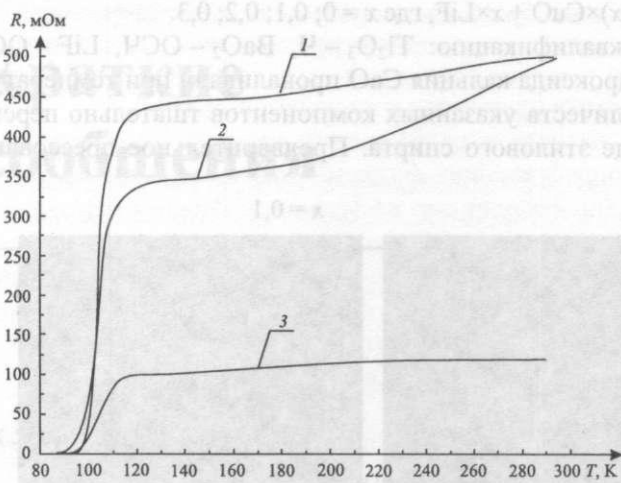


Рис. 3. Температурные зависимости $R/R_{293\text{ К}}$ для образцов с различными значениями x : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3

Значения сопротивления для $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$ при комнатной температуре составляют 573; 495; 500; 110 мОм соответственно. Образцы, содержащие литий и фтор, при тех же условиях имеют меньшее сопротивление, чем нелегированные (похожая закономерность наблюдалась при легировании фтором образцов фазы Tl-2212 [9]), что, возможно, связано с улучшением контактов между зернами при их добавках лития и фтора. Значения температур перехода в сверхпроводящее состояние ($T_{c(10\rightarrow 90\%)}$) для всех образцов не превосходят 105 К. Кроме этого, не обнаружено изменений в значениях T_c в зависимости от содержания LiF.

Таким образом, нами были проведены экспериментальные работы по получению сверхпроводящих фаз $Tl_2Ba_2CaCu_{2-x}Li_xO_yF_x$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$) и исследованы процессы фазообразования в этих системах. В результате показано, что:

- 1) образцы являются однофазными с содержанием лития и фтора $< 0,2$;
- 2) тетрагональная модификация сохраняется во всем исследованном диапазоне концентраций;
- 3) частичное замещение меди литием, а кислорода фтором в ВТСП-фазе приводит к формированию более крупных зерен по сравнению с нелегированными образцами;
- 4) не обнаружено существенного изменения сверхпроводящих свойств в исследованном диапазоне концентраций LiF.

1. Yu J., Massidda S., Freeman A.J. // Physica C. 1988. № 152. P. 273.
2. Shwartz J., Wu S. // Physica C. 1991. № 190. P. 169.
3. Hoshizaki H., Kawabata S., Kawahara N. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. № 8. P. 1444.
4. Kawai T., Horiuchi T., Mitsui K. et al. // Physica C. 1990. № 3-4. P. 309.
5. Волков М.П., Мелех Б.Т., Бахарев В.И. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 18.
6. Fujiwara M., Nagae M., Kusano Y. et al. // Physica C. 1997. Vol. 274. P. 317.
7. Fujiwara M., Nakanishi M., Kusano Y. et al. // Physica C. 1997. Vol. 279. № 3-4. P. 219.
8. Matsubara I., Tanigawa H., Ogura T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56. № 21. P. 2141.
9. Акимов А.И., Лебедев С.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 11. С. 61.

Поступила в редакцию 26.02.08.

Валерий Михайлович Добрянский – доктор технических наук, профессор БГПУ им. М. Танка.

Ольга Александровна Железнякова – магистрант БГПУ им. М. Танка.

Сергей Александрович Лебедев – научный сотрудник ОИФТТП НАН Беларуси.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ