

СТРУКТУРА КЕРАМИК $Tl_2Ba_2CaCu_2O_yF_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

А.И. Акимов, С.А. Лебедев

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси

В некоторых случаях сложные оксофториды меди имеют значения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) выше [1,4], чем их кислородные аналоги. Сложные слоистые оксофториды меди можно рассматривать как перспективный класс соединений, на основе которых возможно создание высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Фторирование не только повышает значение T_c Tl -содержащих ВТСП, но и способствует получению некоторых однослойных Tl -вых ВТСП (в частности Tl -1223) без частичного замещения Tl на Pb [2–3]. В [5] показано, что добавка фтора к несверхпроводящему Tl -1212 соединению делает его сверхпроводящим.

Целью работы является изучение процессов фазообразования, микроструктуры, структурных особенностей системы $Tl_2Ba_2CaCu_2O_yF_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$).

Керамические образцы $Tl_2Ba_2CaCu_2O_yF_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) (Tl -2212) ВТСП приготавливались с помощью синтеза на воздухе, используя метод твердофазных реакций. Для компенсации потерь таллия дополнительно вводилось 10 мас.% оксида таллия. Образцы прессовались в диски диаметром 18 мм при давлении 100 МПа. Синтез проводился при температуре 840°C с выдержкой 4 часа.

Для всех полученных образцов были измерены параметры сверхпроводящего перехода резистивным методом на переменном токе (размер образцов $3 \times 3 \times 6$ мм³). Значения температур перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных образцов находились в пределах 96–106 К (удельное сопротивление при комнатной температуре составляет порядка $4,5 \times 10^{-3}$ Ом м). Отмечен рост T_c от 100,2 К до 105,3 К (для $0 \leq x \leq 0,2$). Для $x > 0,2$ наблюдается спад T_c до 102,4 К.

Для исследования фазового состава применялся количественный рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-4, шаг $0,02^\circ$, выдержка в каждой точке 10 сек). Для определения параметров кристаллической структуры дифрактограммы снимали при комнатной температуре (линии (0 0 2) и (1 1 12) прописаны с шагом $0,001^\circ$ и выдержкой 14 секунд).

Микрорентгеноспектральные исследования проводили на естественных сколах образцов.

Анализ дифрактограмм показал, что образцы кристаллизуются в тетрагональной структуре, причём структура остается тетрагональной во всем изученном интервале концентраций x . Образцы с содержанием $x \leq 0,15$ являются однофазными (фаза Tl -2212, возможно присутствие следов фазы $BaCO_3$ (на уровне фона)). Образцы с $x > 0,15$ являются многофазными и в качестве примесных фаз содержат

BaF_2 , $BaCO_3$, CuO , причем доля указанных фаз увеличивается с ростом содержания фтора.

Получены зависимости параметров тетрагональной решётки и объема элементарной ячейки от концентрации фтора для $0 \leq x \leq 0,25$. С ростом содержания фтора происходит монотонное увеличение периода a и увеличение периода c . Диапазон изменения параметров a и c составляет 3,864–3,866 Å и 29,266–29,327 Å, соответственно. Рост параметра c с увеличением содержания фтора можно интерпретировать как результат внедрения фтора в структуру (фтор не только замещает кислород, но и внедряется в структуру, занимая междоузельное пространство). Рост решетки возможен также по причине смены валентности меди от Cu^{2+} до Cu^+ (из-за зарядовой компенсации при замещении кислорода фтором).

Исследования микроструктуры показало, что полученные образцы представляют собой конгломерат хаотически ориентированных микрокристалликов фазы 2212 пластинчатой формы со средним размером $2 \times 4 \times 8$ мкм. По данным рентгеноспектрального анализа элементный состав образцов согласуется с фазами, которые фиксируются на дифрактограмме. Сканирование вдоль зерен (для определения поэлементного содержания) показало, что содержание элементов Tl , Ba , Ca , Cu , O и F в зерне практически не изменяется для каждого из образцов. Для образцов с $x > 0,15$ сканирование межзеренной границы выявило различие в содержании основных элементов в зерне и граничной области. На границе отмечено большее содержание меди, чем в зерне. Что может свидетельствовать в пользу образования медьсодержащей фазы (CuO) в межзеренном пространстве. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие не прореагировавших исходных компонентов (CuO). Кроме этого поэлементный анализ позволил выявить наличие корреляций между содержанием таллия и кислорода (меньшему содержанию таллия соответствует меньшее содержание кислорода).

1. C. F. Sun, Y. Xin, D. F. Lu et al., Solid State Communications 101, 849–853 (1997).

2. A. Kikuchi, K. Inoue, K. Tachikawa, Physica C, 337, 180–186 (2000).

3. A. Kikuchi, T. Kinoshita, N. Nishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L167 (1995).

4. N. M. Hamdan, Kh. A. Ziq, A. S. Al-Harhi, Physica C 314, 125–132 (1999).

5. Y. Xin, K. W. Wong, G. F. Sun, D. F. Lu, Solid State communications 87, 1065 (1993).