

УДК 546.683'56
PACS number(s): 74.70.-b

ДЕГРАДАЦІЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТАЛІЮ

М. Зеленько, С. Неділько

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна
e-mail: nedilko@univ.kiev.ua*

Досліджено вплив чинників навколишнього середовища (пари води, конденсована волога) на властивості Тl-вмісних високотемпературних надпровідників складу $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ та $Tl_2M_{0.2}Ba_2CaCu_2O_x$, де $M=Zr$ та Pb . Уведення домішок цирконію та свинцю в 2212 кераміку уповільнює її взаємодію з парами води та конденсованою вологою.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, талій-вмісна кераміка, деградація.

Інтенсивні дослідження металоксидних сполук, стимульовані відкриттям високотемпературної надпровідності в системі La-Ba-Cu-O [1], зумовили появу нових ВТНП фаз, які мають набагато вищі температури переходу в надпровідний стан.

Однією з кардинальних проблем, яка заважає практичному застосуванню ВТНП матеріалів, є проблема їх деградації під дією зовнішнього середовища. На жаль, відомості, наявні у наукових джерелах, є суперечливими. Зазвичай процеси деградації досліджували на прикладі Y-123 кераміки. Є вибірккові дані щодо деградації ВТНП фаз у системах La-Sr-Cu-O та Bi-Sr-Ca-Cu-O [2]. Відомостей щодо деградації талійвмісних ВТНП є обмаль.

Погіршення надпровідних властивостей ВТНП матеріалів є наслідком їх хімічної взаємодії з навколишнім середовищем, найнебезпечніми чинниками якого є пари води та конденсована волога.

Вихідними речовинами для синтезу прекурсору цитратним, СОК та керамічним методом були нітрати міді, кальцію та барію кваліфікації чистий для аналізу та відповідні оксиди марки чистий Як талійвмісну речовину на другій стадії синтезу використовували Tl_2O_3 кваліфікації чистий для аналізу.

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3 (Cu-K α випромінювання, Ni-фільтр).

Синтез керамік на основі талію має певні особливості, пов'язані з леткістю оксидів цього елемента. Ми обрали двустадійну методику (метод прекурсору) [3].

Для синтезу зразків з домішкою цирконію використовували ту саму технологію, з тією відмінністю, що до суміші оксидів у разі отримання шихти додавали розрахову кількість нітрату цирконілу $ZrO(NO_3) \cdot 4H_2O$.

Формування ВТНП фази відбувається на другій стадії синтезу під час взаємодії прекурсору з оксидом талію. Попередні дослідження засвідчили, що під час прожарювання шихти з оксидом талію за температури близько 870°C та вище (саме при цих температурах стає можливим формування надпровідної фази) простежується активне випаровування талію з системи. Щоб цього уникнути, зразки спочатку відпалювали за більш низької температури – близько 800°C. Остаточна методика мала вигляд:

1. Прекурсор ретельно перетирали з оксидом талію під шаром ацетону. Tl_2O_3 брали у невеликому надлишку – близько 10% від стехіометричного. Одержану суміш пресували у таблетки та відпалювали в тоці кисню протягом 5 хв. Втрати талію на цьому етапі були незначними – у межах 1–2%.

2. Одержані зразки ще раз подрібнювали в агатовій ступці і пресували в таблетки. Потім їх відпалювали у тоці кисню протягом 5 хв. Втрати талію при прожарюванні протягом 5 хв не перевищували 10%. Така методика дає змогу значно зменшити втрати талію на другій стадії.

Для синтезу зразків з домішкою свинцю, поряд з оксидом талію, вводили розраховану кількість оксиду свинцю PbO.

Резистивні властивості одержаних зразків вимірювали стандартним чотириконтактним методом. Для поліпшення контакту на таблетки наносили шар індій-галієвої евтектики. Через зразки пропускали змінний струм з $I=5$ мА.

Деградацію зразків під дією водяної пари, насиченої при 40°C, досліджували, як у компактному стані, так і для порошку. Вплив водяної пари на компактні зразки контролювали резистивним методом. Резистивні властивості вимірювали після 2 та 4 год деградації. Перед вимірюваннями зразки зневоджували протягом 5 год над P_2O_5 . Як свідчать попередні дослідження, ця стадія є обов'язковою, оскільки наявність вологи в досліджуваних зразках спричинює появу аномалій на кривій $R=f(T, K)$.

Контроль за процесом деградації порошку ВТНП здійснювали за допомогою кількісного рентгенофазового аналізу. До надпровідної кераміки додавали $\alpha-Al_2O_3$ як внутрішній стандарт. Отримані зразки встановлювали у скляний контейнер, який своєю чергою поміщали у посудину для деградації, в якому була вода у рівновазі з парою при 40°C. Постійну температуру протягом експерименту підтримували за допомогою автоматичного регулятора температури. Через певний час з контейнера відбирали проби та проводили рентгенофазові дослідження. Для кількісних розрахунків було обрано пік Al_2O_3 $d=2,085$ Å та найінтенсивнішу лінію 2212 фази $d=2,908$ Å.

Для взаємодії з водою три зразки (незаміщена 2212 кераміка, з домішками свинцю та з домішками цирконію) однакової маси були поміщені в колби на 100 мл. До кожного із зразків долили по 75 мл дистильованої води. рН розчинів вимірювали через певні проміжки часу протягом 24 год.

Таблетки з початковим складом $Tl_{2,2}Ba_2CaCu_2O_x$ після відпалення протягом 5 хв в тоці кисню були практично однофазними та містили тетрагональну $P4/mmm$ 2212 фазу з параметрами ґратки $a=b=3,852\pm 0,002$ Å, $c=29,17\pm 0,02$ Å.

Кераміка початкового складу $Tl_{2,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ поряд з 2212 фазою містила домішки $BaCuO_2$ та CuO . Параметри надпровідної фази $a=b=3,868\pm 0,004$ Å, $c=29,2\pm 0,4$ Å були дещо більшими, ніж для 2212 фази, отриманої зі стехіометричної суміші.

Зразки з домішкою цирконію початкового складу $Tl_2Zr_{0,2}Ba_2CaCu_2O_x$ були багатофазними. Поряд з основною 2212 фазою в них містилась домішкова – кубічний $BaZrO_3$. Параметри 2212 фази при уведенні цирконію не змінювались, що свідчить про те, що цирконій практично не входить до складу надпровідної фази. У зразках з домішкою свинцю складу $Tl_2Pb_{0,2}Ba_2CaCu_2O_x$ домінувала 2212 фаза з параметрами ґратки $a=b=3,858\pm 0,003 \text{ \AA}$, $c=29,09\pm 0,02 \text{ \AA}$. Параметр c дещо зменшився. Це дає підстави вважати, що свинець входить до складу надпровідної фази.

Процеси деградації вивчали на прикладі 2212 кераміки. Щоб з'ясувати вплив домішок цирконію та свинцю на ці процеси, були синтезовані зразки початкового складу $(Tl_2Zr_{0,2})Ba_2CaCu_2O_x$ та $(Tl_2Pb_{0,2})Ba_2CaCu_2O_x$ за методиками, які описані вище.

На рис. 1 наведено залежності $R=f(T, K)$ для незаміщеної 2212 кераміки. Як можна побачити, через 2 год впливу парів води за 40°C надпровідний перехід до температури 77 K вже не простежувався. В області 90 K було відмічено лише невелике зменшення опору, яке свідчить про наявність малої кількості надпровідної фази у поверхневому шарі зразка.

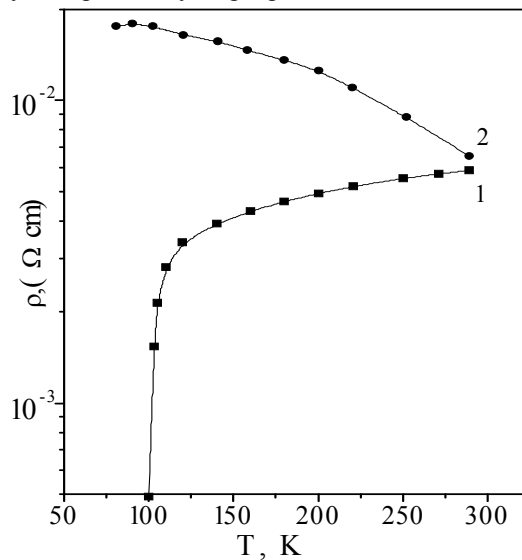


Рис. 1. Залежність електричного опору від температури 2212 кераміки до (2) та після деградації протягом 2 год (1)

Резистивні властивості свинець-заміщеного зразка майже не змінювались після 2 год перебування у парах води. Після 4 год деградації (рис. 2) початковий опір зростає на порядок. Залежність $R=f(T, K)$ спочатку мала напівпровідниковий характер, а згодом, після 200 K , опір почав падати. Але надпровідного переходу до 77 K не спостерігалось.

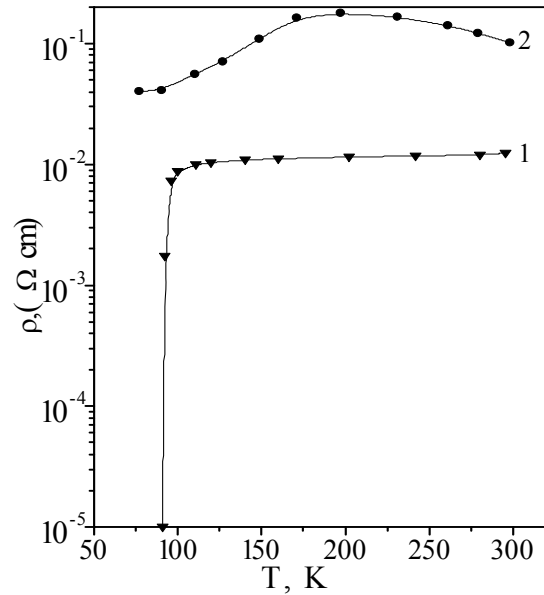


Рис. 2. Залежність електричного опору від температури свинець-заміщеної 2212 кераміки до (2) та після деградації протягом 4 год (1)

Поведінка Zr-вмісних зразків у процесі деградації дещо нагадувала Pb-заміщені зразки. Після 2 год суттєвих змін електричних властивостей не відбулося. Після 4 год деградації залежність $R=f(T, K)$ була напівпровідниковою з дуже малим зниженням опору після 90 K (рис. 3).

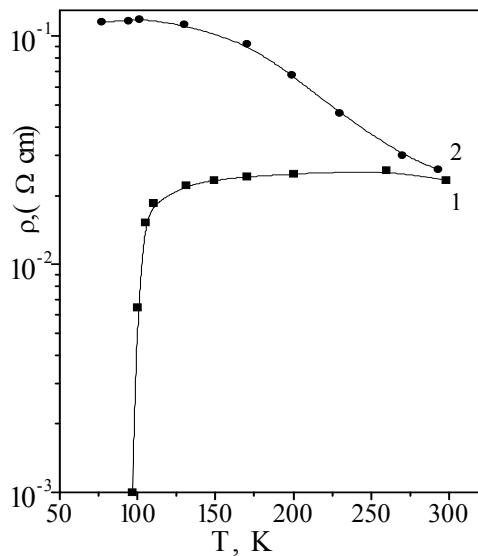


Рис. 3. Залежності електричного опору від температури цирконій-заміщеної 2212 кераміки до (2) та після деградації протягом 4 год (1)

Отже, у випадку деградації поверхневого шару введення цирконію і свинцю дещо стабілізує ВТНП фазу до дії водяних парів. Але резистивний метод не є досить чутливим до деградації.

Для одержання детальніших характеристик процесу руйнування талійвмісної 2212 ВТНП фази було досліджено деградацію порошку ВТНП кераміки.

Введення цирконію майже не впливає на стійкість порошку ВТНП. Введення свинцю у кількості 10% від кількості талію підвищило стійкість ВТНП (рис. 4).

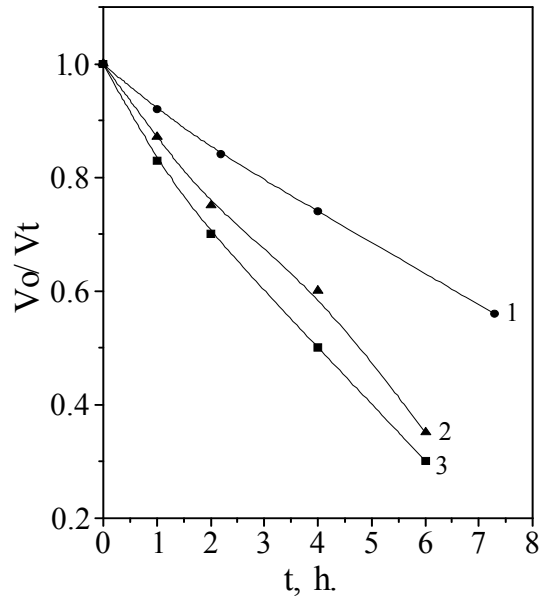


Рис. 4. Залежності відносної частки надпровідної фази V_0/V_t від часу деградації для кераміки з домішками свинцю (1), цирконію (2) та незаміщеного ВТНП (3)

Поряд зі зменшенням інтенсивності піків 2212 фази збільшувалась інтенсивність піків продуктів деградації, основними з яких були $BaCO_3$ (який утворювався під впливом CO_2 повітря), CuO та Tl_2O_3 .

Головними продуктами деградації свинець - та цирконій-заміщених зразків також були $BaCO_3$, CuO та Tl_2O_3 , але перша додатково містила PbO , а друга – $BaZrO_3$.

Зазначимо, що після 24 год в усіх зразків простежували ефект Мейснера, але у зразка з домішками свинцю він був найбільш яскраво вираженим.

Проведені дослідження засвідчили, що основними продуктами деградації фаз ряду $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ є $BaCO_3$, Tl_2O_3 та CuO . У випадку свинець- та цирконій-легованих зразків продукти деградації додатково містять PbO та $BaZrO_3$.

Введення домішок цирконію та свинцю в 2212 кераміку уповільнює її взаємодію з парами води та конденсованою вологою, які є найнебезпечнішими чинниками навколишнього середовища.

1. *Bednorz J.G., Muller K.A.* // *Physica B*. 1986. Vol. 64. P. 189–192.
2. *Нефедов В.И., Соколов АН.* Деградація високотемпературних сверхпроводників при химическом воздействии // *Журн. неорг. химии*. 1989. Т. 34. Вып. 11.
3. *Iyer R.M., Phatak G.M., Gangadhuran K.* // *Physica C*. 1989. Vol. 160. P. 155–160.
4. *Кулаков М.П., Колесников Н.Н., Зверькова И.И.* и др. // *Сверхпроводимость: физика, химия, технология*. 1992. Т. 5. Вып. 11.
5. *Херманн А.М.* Високотемпературная сверхпроводимость в таллиевых системах. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1990. Т. 3. № 1. С. 3–7.

DEGRADATION OF THE THALLIUM-BASED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING MATERIALS

M. Zelenko, S. Nedilko

*Kyiv National University by Taras Shevchenko, chemistry department
Volodymyrska Str., 60, 01033 Kyiv, Ukraine
e-mail: nedilko@univ.kiev.ua*

The effect of ambient factors on the properties of Tl-bearing HTSC of $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ and $Tl_2M_{0.2}Ba_2CaCu_2O_x$ compositions (here M stands for Zr or Pb) was investigated. Introduction of zirconium and lead impurities in the 2212 ceramics reduces its interaction with water vapors and condensed moisture.

Key words:. high-temperature superconductivity, Tl-ceramics, degradation.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2006
Прийнята до друку 09.06.2008