



ISSN 1818-8575

1/2010

ВЕСНІ БДПУ



Серыя 3

ФІЗІКА

МАТЭМАТЫКА

ІНФАРМАТЫКА

БІЯЛОГІЯ

ГЕАГРАФІЯ

ЛИТЕРАТУРА

1. Редьков, В.М. Поля частиц в римановом пространстве и группа Лоренца / В.М. Редьков. – Минск: Белорусская наука, 2009. – 495 с.
2. Кисель, В.В. О релятивистских волновых уравнениях для массивных частиц со спином 2 / В.В. Кисель // Весці АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. – 1986. – № 5. – С. 94–99.
3. Fierz, M. On relativistic wave equations for particles of arbitrary spin in an electromagnetic field / M. Fierz, W. Pauli // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1939. – Vol. 173. – P. 211–232; О релятивистских волновых уравнениях для частиц с произвольным спином в электромагнитном поле // В сб. Паули В. // Труды по квантовой теории. Статьи 1928–1958. – М.: Наука, 1977. – С. 318–353.
4. Федоров, Ф.И. Группа Лоренца / Ф.И. Федоров. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
5. Богуш, А.А. Обобщенные спинорные символы Кронекера и матрицы уравнений для частиц с полуцелым спином / А.А. Богуш, В.В. Кисель // ДАН БССР. – 1983. – № 10. – Т. 27. – С. 897–900.
6. Богуш, А.А. О матрицах уравнений для частиц со спином 2 / А.А. Богуш, Б.В. Крылов, Ф.И. Федоров // Весці АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. – 1968. – № 1. – С. 74–81.
7. Богуш, А.А. Введение в полевую теорию элементарных частиц / А.А. Богуш. – Минск: Наука и техника, 1981. – 390 с.

SUMMARY

Tensor analogue to spinor first order equations system in 50-component description of a massive spin 2 particle is found. The 50-component model is compared with a 30-component formalism. It is shown that in absence of external fields two approaches are equivalent.

УДК 538.955

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК TI-2223

Введение. Повышение критической температуры сверхпроводящего перехода в металлах и сплавах за последние годы – результат усилий исследователей многих научных лабораторий. Толчком в активизации в этом направлении стало открытие высокотемпературной сверхпроводимости в системе таллий – барий – кальций – медь – кислород (А.М. Херман, США, 1988 г.). Таллий-содержащие сверхпроводники имеют наивысшую температуру перехода (после ртути-содержащих сверхпроводников).

Цель работы: отработать технологию получения таллиевой керамики TI-2223; исследовать полученные образцы на однофазность; изучить электрофизические и структурные свойства керамики.

С кристаллохимической точки зрения соединения таллий-содержащих сверхпроводников относятся к нескольким различным структурным типам, генетически связанным между собой, так что их состав можно представить общей формулой $(TiO)_m(Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2})$, где m может принимать значения 1 и 2, а n – от 1 до 6. В зависимости от величины m все таллий-содержащие сверхпроводники делят на две группы: с одиночными слоями TiO ($m = 1$) и с двойными слоями Ti_2O_2 ($m = 2$).

О.А. Железнякова, аспирант кафедры общей и теоретической физики БГПУ

Соединения последней группы изоструктурны аналогичным висмут-содержащим соединениям $(Bi_2O_2)(Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2})$ с $n = 1–4$, но соединения первой группы встречаются только у таллий-содержащих сверхпроводников. Кристаллическая структура соединений TI-2223 схематически показана на рисунке 1.

Кислород вокруг атомов таллия в TI-2223 располагается так, что «внутриплоскостная» связь $Ti-O3$ имеет длину 2,46 Å, что больше, чем «внеплоскостные» расстояния $Ti-O3$ и $Ti-O2$: 2,03 Å (1,92 Å) и 1,98 Å (2,20 Å) соответственно [1].

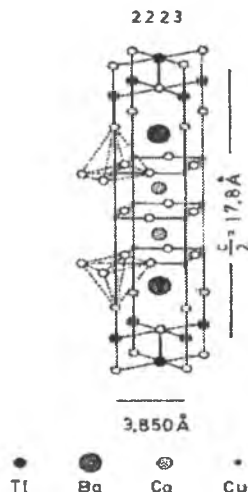


Рисунок 1 – Кристаллическая структура соединений TI-2223.

В литературе есть сведения о двух методах твердофазных реакций, которые используются при получении соединения в системе Ti-Ba-Ca-Cu-O.

Первый метод представляет собой прямое смешивание Ti_2O_3 , BaO (BaO_2), CaO, CuO оксидов с последующим прессованием и синтезом при температурах от 830 до 910 °C [2–3]. Второй метод синтеза состоит из двух шагов [4]. Вначале производят обжиг однородной смеси из $BaCO_3$, $CaCO_3$, CuO при 900 °C в течение 10–16 часов; затем к обожженным порошкам добавляют Ti_2O_3 , на окончательном этапе проводят спекание при температурах от 830 до 910 °C [5].

Детальные исследования состава и структуры Ti-содержащих ВТСП показали, что остаточный углерод в синтезированных образцах понижает значение T_c . Поэтому на сегодняшний день синтез из карбонатов считается менее приемлемым, чем синтез из оксидов.

Эксперимент. Образцы таллий-содержащих керамик готовились из Ti_2O_3 , CaO, CuO, BaO_2 , взятых в количествах, обеспечивающих получение необходимых сверхпроводящих фаз с дополнительным введением большого (до 45 мас. %) избыточного количества оксида таллия Tl_2O_3 . Исходная шихта имела состав: $Tl_{2,8}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$. Предварительное прессование составов осуществлялось при давлении 100 МПа. Обжиг на первой стадии проводился при 800 °C в течение 5 часов. Потом полученные образцы подвергались помолу, далее полученный порошок прессовался в таблетки Ø8 мм и высотой 12 мм. Затем таблетки помещались в контейнер для последующей обработки в аппарате высокого давления. Выдержка под давлением в 5 ГПа составляла 5 минут при комнатной температуре. После обработки давлением полученные образцы помещались

в печь. Спекание при 845 °C длилось в течение 12 часов.

Съемка профилей рентгеновских дифракционных рефлексов для уточнения кристаллических структур проводилась на дифрактометре ДРОН-3М в автоматизированном режиме с шагом сканирования 0,02 ° в диапазоне углов 20–70 °. Время экспозиции в каждой точке составляло 10 с. Управление автоматизированным комплексом производилось с помощью ПЭВМ. Процедура уточнения, которая применялась к 36 параметрам, производилась с помощью программы «QUANTO». Уточнение структурных параметров проводилось до тех пор, пока заключительные факторы расходимости R_p между экспериментальными и вычисленными по уточненным моделям структурными амплитудами не находились в пределах 5,5–6 %.

Полученные после первой стадии синтеза (до обработки ВД) образцы имели в своем составе CuO, $BaCO_3$ и $BaCuO_2$, а основной сверхпроводящей фазой у них была фаза Ti-2212. По рентгенофазовому анализу сверхпроводящая фаза Ti-2223 получается при оптимальном режиме синтеза от 6 до 12 часов. Результаты фазового анализа после двух стадий синтеза представлены в таблице 1.

Результаты и их обсуждение. Синтез образцов был проведен при 845 °C в течение 12 часов. Полученные при этой температуре образцы с точки зрения рентгенофазового анализа можно считать однофазными, они в качестве основной фазы содержали фазу 2223 с небольшим присутствием фазы карбоната бария (рисунок 2). Оценка среднего размера зерен, исследование микроструктуры излома полученных экспериментальных образцов проводились с помощью электронного микроскопа немецкой фирмы «LEO» (Рентгеновский микроанализатор LEO-1420 RONTEC).

Таблица 1 – Фазовый состав образцов после предварительного обжига при 800 °C в течение 5 часов

№	Условия синтеза		Фазовый состав образцов					
	Температура синтеза, °C	Время синтеза, час	CuO	$BaCO_3$	$BaCuO_2$	Ti-2223	Ti-2212	Ti-1223
1	Исходная таблетка после ВД (Ø 8 мм)		+	+	+	–	Основная фаза	–
2	845	1,5	+	+	+	+	Основная фаза	–
3	845	2,5	+	+	+	+	Основная фаза	–
4	845	3	+	+	+	+	+	–
5	845	4	+	+	+	+	+	–
6	845	5	+	+	+	+	+	–

№	Условия синтеза		Фазовый состав образцов					
	Температура синтеза, °C	Время синтеза, час	CuO	BaCO ₃	BaCuO ₂	Tl-2223	Tl-2212	Tl-1223
7	845	6	-	+	-	Основная фаза	-	-
8	845	7	-	+	-	Основная фаза	-	-
9	845	8	-	+	-	Основная фаза	-	-
10	845	9	-	+	-	Основная фаза	-	-
11	845	10	-	+	-	Основная фаза	-	-
12	845	11	-	+	-	Основная фаза	-	-
13	845	12	-	+	-	Основная фаза	-	-
14	845	13	-	+	+	+	-	+

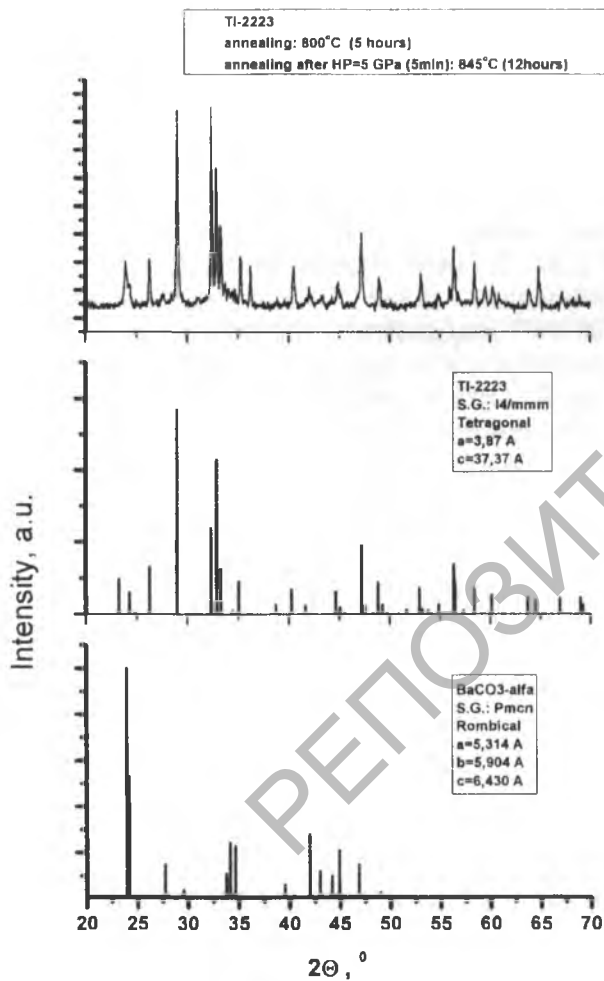


Рисунок 2 – Рентгено-дифрактограммы образцов керамик состава $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, полученных при $T = 845$ °C.

Микроструктура полученных образцов представлена на рисунке 3 (а, б). Исследования микроструктуры ВТСП-образцов показали, что зерна образцов имеют четкие неразмытые границы и стекловидная фаза не обнаруживается. Согласно исследованию микроструктуры, полученные образцы представляют собой конгломерат хаотически ориентированных микрокристаллитов фазы 2223 пластинчатой формы.

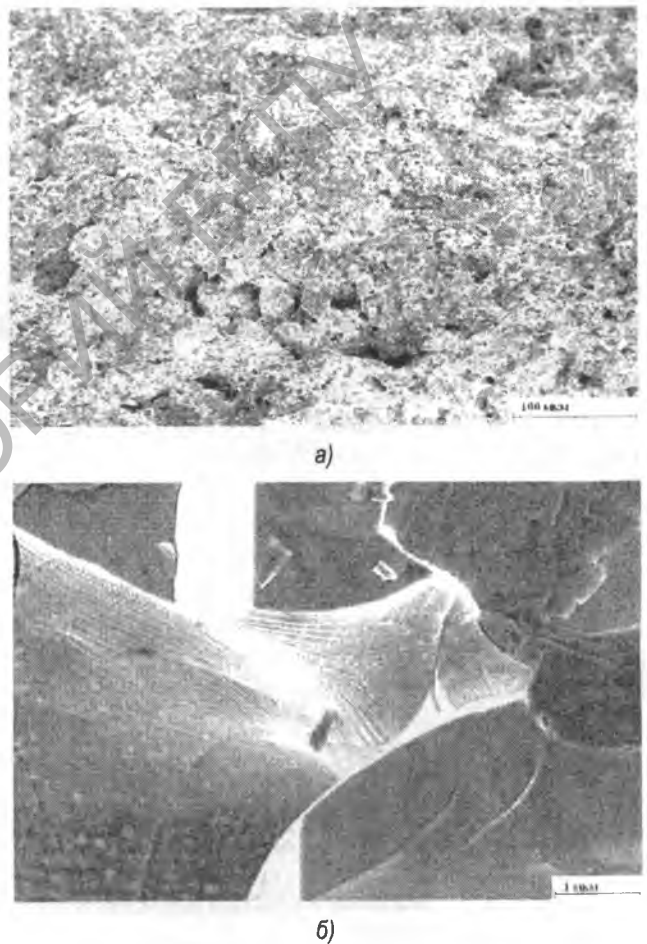


Рисунок 3 – Микроструктура керамик состава $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$.

В таблице 2 представлены результаты уточнения кристаллической структуры $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$.

На рисунках 4–5 приведены температурные зависимости для удельного сопротивления образцов. Удельное сопротивление первоначально линейно возрастает с уменьшением температуры. При отсутствии магнитного поля отклонение от этого линейного уменьшения начинается при температуре около

Таблица 2 – Результаты уточнения кристаллической структуры $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$.

Тип решетки		Тетрагональный	
Пространственная группа		I4/mmm (139)	
Параметры решетки			
		a, Å	3,847(4)
		c, Å	35,60(4)
Атом	Положение	Параметр	
Tl/Ca	(0,5;0,5;z)	z	0,2197(1)
		B, Å ²	0,8
		n	0,77/0,23
Ba	(0;0;z)	z	0,1445(1)
		B, Å ²	0,5
		n	1
Ca/Tl	(0;0;0,045)	B, Å ²	0,4
		n	0,91/0,09
Cu(1)	(0,5;0,5;0)	B, Å ²	0,2
		n	1
Cu(2)	(0,5;0,5;z)	z	0,0881(1)
		B, Å ²	0,4
		n	1
O(1)	(0,5;0;0)	B, Å ²	0,7
		n	1
O(2)	(0,5;0;z)	z	0,0881(1)
		B, Å ²	0,9
		n	1
O(3)	(0,5;0,5;z)	z	0,165(1)
		B, Å ²	1,0
		n	1
O(4)	(0,592;0,5;z)	z	0,275(1)
		B, Å ²	0,2
		n	0,25
Основные межатомные расстояния, Å			
Tl – O(3)		1,947	
Tl – O(4)		2,021	
Ca – O(1)		2,513	
Ca – O(2)		2,453	
Ba – O(2)		2,782	
Ba – O(3)		2,817	
Ba – O(4)		2,867	
Cu(1) – O(1)		1,924	
Cu(2) – O(2)		1,924	
Критерий близости теоретической рентгено-дифрактограммы к экспериментальной			
R, %		5,36	
R _{wp} , %		7,11	

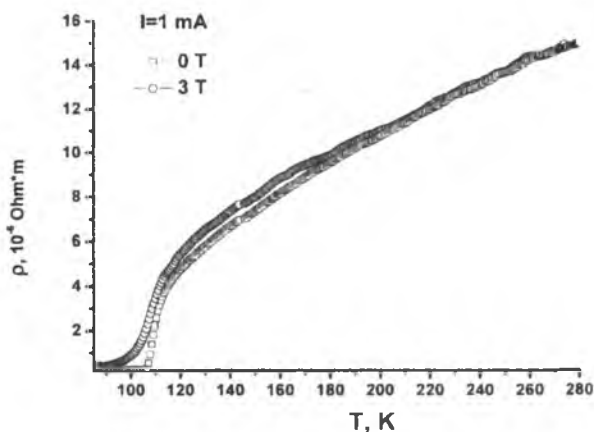


Рисунок 4 – Зависимость удельного сопротивления от температуры и величины внешнего магнитного поля при I = 1 mA.

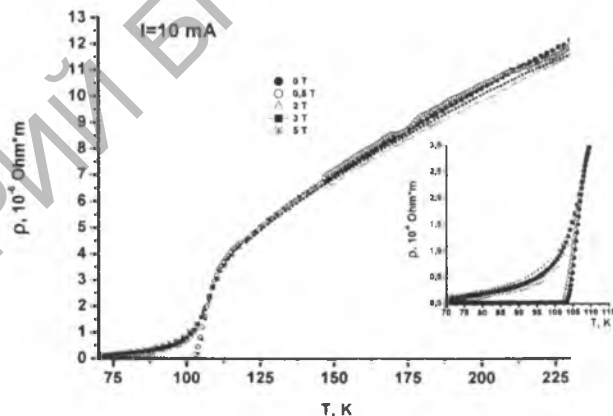


Рисунок 5 – Зависимость удельного сопротивления от температуры и величины внешнего магнитного поля при I = 10 mA.

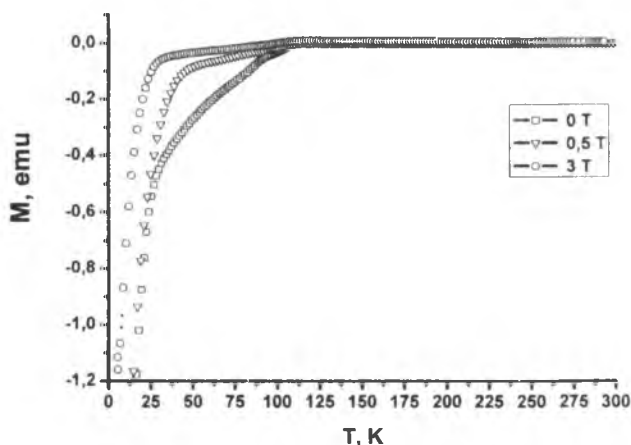


Рисунок 6 – Зависимость магнитного момента от температуры в разных полях.

120 К и сопротивление (ρ_0) достигается при 107 К ($I = 1$ мА) и при 103 К (при $I = 10$ мА). При нулевом поле наблюдается достаточно острый переход. Данный переход расширяется с появлением магнитного поля. Область высоких температур только слегка находится под влиянием магнитного поля. На участке низких температур наблюдается снижение температуры перехода при увеличении магнитного поля. Отсутствие затянутости перехода в сверхпроводящее состояние свидетельствует об однофазности полученных образцов.

Для полученных образцов было проведено исследование магнитного момента от температуры (рисунок 6). Данные рисунка 6 свидетельствуют, что резкое уменьшение величины магнитного момента при отсутствии поля происходит при 110 К. При наличии поля в 0,5 Тл и 3 Тл заметно смещение температуры перехода в сторону низких температур: при 45 К и 25 К соответственно. Наличие у каждого из образцов по одному спаду магнитного момента в зависимости от температуры свидетельствует о том, что образец содержит только одну сверхпроводящую фазу.

Выводы. Полученные при 845 °С образцы с точки зрения рентгенофазового анализа можно считать однофазными. Основной фазой у них является фаза 2223, также отмечается небольшое присутствие фазы карбоната бария. Зерна образцов имеют четкие, неразмытые границы и стекловидная фаза не обнаруживается. Отсутствие затянутости перехода в сверхпроводящее состояние при

изучении $\rho(T)$ и наличие у образцов по одному спаду в зависимости от $M(T)$ свидетельствует об однофазности полученных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu, J. Electronic structure and properties of the high- T_c superconductors: $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ and $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ / J. Yu, S. Massidda, A.J. Freeman // *Physica C*, 152. – 1988. – P. 273–282.
2. Fujiwara, Y. Thermally stimulated luminescence from high- T_c superconducting TI-Ba-Ca-Cu-O system / Y. Fujiwara, M. Tonouchi, T. Kobayashi // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2.* – № 9, vol. 27. – 1988. – P. L1706–L1708.
3. Hiraga, K. Crystal structures of TI-Ba-Ca-Cu-O superconducting phases studied by high-resolution electron microscopy / K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Syono // *Jpn. J. Appl. Phys.* – № 10, vol. 27. – 1988. – P. L1848–L1851.
4. Okada, M. Ag-sheathed TI-Ba-Ca-Cu-O superconductor tape with T_c almost 120K / M. Okada, R. Nishwaki, T. Kamo, T. Matsumoto, K. Aihara, S. Matsuda, M. Seido // *Jpn. J. Appl. Phys.* – № 12, vol. 27. – 1988. – P. L2345–L2347.
5. Takahashi, K. Preparation and properties of TI-Ca-Ba-Cu-O / K. Takahashi, M. Nakao, D.R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2.* – № 8, vol. 27. – 1988. – P. L1457–L1459.

SUMMARY

The method of manufacture oxyfluorides of thallium-based HTSC $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ using high pressure cold pressing was developed. Studying crystal structure is led. The samples received at 845 °С are considered to be a single-phase. The basic phase of them is phase 2223. The dependence $\rho(T)$ and $M(T)$ is studied.