

УДК 546.65 56 41 42 817

OPTIMIZATION OF SYNTHESIS CONDITIONS OF PB-1212 HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING CERAMIC

T. Voitenko, S. Nedilko, A. Ashuev
Taras Shevchenko National University of Kyiv
O. Golovchenko
Bogomolets National Medical University

Key words:

*High temperature
superconduction
Pb1212
Solid-state synthesis
Sol-gel synthesis*

Article history:

Received 28.07.2014
Received in revised form
15.08.2014
Accepted 22.08.2014

Corresponding author:

T. Voitenko
E-mail:
voitana@ukr.net

ABSTRACT

The optimal conditions for the synthesis of $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ composition using solid phase and sol-gel methods for the preparation of the precursor were identified. It was determined that solid solutions $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ have superconductivity properties at temperatures below 77°K .

ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СИНТЕЗУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НАДПРОВІДНОЇ КЕРАМІКИ СКЛАДУ PB-1212

Т.А. Войтенко, С.А. Неділько, А.А. Ашуєв
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
О.І. Головченко
Київський національний медичний університет імені О. Богомольця

У статті визначено оптимальні умови синтезу зразків складу $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7 \pm \delta}$ з твердофазним і золь-гель методом одержання прекурсору. Встановлено, що синтезовані зразки виявляють надпровідні властивості при температурі нижче 77°K .

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, Pb1212, твердофазний синтез, золь-гель синтез.

З моменту відкриття високотемпературної надпровідності (ВТНП) [1] дослідників цікавили різні склади надпровідних матеріалів, їх одержання та

властивості. Так, синтезовано зразки високотемпературних надпровідників, що різняться за критичною температурою, вмістом надпровідної фази у зразках і легкості проведення синтезу. Так, ВТНП сполуки складу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ (Y123) з критичною температурою $T_c \approx 92 \text{ }^\circ\text{K}$ у вигляді плівок уже знайшли своє практичне застосування у мікроелектроніці електроенергетиці [2].

Пошук нових ВТНП проводився передусім шляхом заміни катіонів металів, при цьому зміни стосувалися складу, параметрів й типу кристалічної ґратки. Так, склад Pb-1212 був одержаний заміщенням Ba на Sr у фазі Y-123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta} \rightarrow \text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$) з подальшим частковим заміщенням Cu на Pb [3—6]. Зусиллями дослідників встановлено, що оптимальний склад фази Pb-1212 після заміщення виглядає як $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ [7—10].

Основні переваги складу Pb-1212 полягають у його стабільності та стійкості до зовнішніх факторів — повітря, вологості порівняно з іншими відомими ВТНП (наприклад, Y-123, за звичайних умов втрачає свої властивості за 2—3 місяці зберігання), а також в порівняно швидкому фазоутворенні [11—12]. Зважаючи на високу леткість плумбуму і його сполук, прямий синтез Pb-1212, на жаль, неможливий. Крім того, останнім часом підвищену зацікавленість викликає розмір частинок одержаних зразків, а також активно вивчається залежність властивостей матеріалів від розмірів їх частинок.

Мета дослідження: пошук оптимальних умов синтезу зразків складу $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$, а також вивчення впливу методів синтезу на морфологію одержаних зразків.

Експериментальна частина

Зразки складу $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ виготовляли двостадійним твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору та подальшим відпалюванням в атмосфері кисню. Прекурсор одержували за твердофазною та золь-гель методиками синтезу.

Усі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче «х.ч.». Нами використовувалися купрум (II), ітрій, плумбум (II) оксиди, стронцій, кальцій карбонати для синтезу прекурсору твердофазним методом і розчини ітрій, кальцій, стронцій, купрум нітратів для золь-гель синтезу прекурсору.

Усі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів, були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, купрум (II) — прямим трилонометричним титруванням з індикатором мурексид, Ca^{2+} та Sr^{2+} — оберненим титруванням з індикатором еріохром чорний «Т» [13—14].

На першій стадії твердофазного синтезу прекурсору суміш оксидів купрум (II) та ітрій, карбонатів кальцію і стронцію, взятих у розрахованому стехіометричному співвідношенні, ретельно перетирали в агатовій ступці і відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 48 годин з проміжним перетиранням при температурі $900 \text{ }^\circ\text{C}$ до зникнення характеристичних смуг поглинання CO_3^{2-} в ІЧ-спектрах.

При синтезі прекурсору золь-гель методом суміш розчинів нітратів купрум (II), ітрій, кальцію та стронцію упарювали до утворення гелю, який

потім розкладали при поступовому нагріванні до 800 °С. Як гелеутворювач використовували цитрат амонію.

До одержаних прекурсорів додавали розраховану кількість оксиду плюмбуму з надлишком 5, 10 та 15 %, ретельно перетирали одержану шихту в агатовій ступці, пресували її в таблетки і відпалювали в печі з поступовим нагріванням (250 °С/год) до температури 800 °С для запобігання леткості плюмбуму. Далі одержані зразки знову перетирали і пресували в таблетки, які відпалювали протягом 72 годин при температурі 850 °С з проміжним перетиранням і пресуванням в таблетки через кожні 24 години. На завершальному етапі зразки загартовували у трубчатій муфельній печі з витримкою в тоці кисню. Температура в печі контролювалася за допомогою термопари хромель-алюмель, що була під'єднана до регулятора температури (точність регулювання ± 5 °С).

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на спектрофотометрі UR-10 в області 1200—1700 cm^{-1} , використовуючи пресування таблеток з КВг.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили стандартним чотириконтактним зондовим методом з використанням індій-галієвої евтектики в інтервалі температур 300—78 °К. Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) проводили на електронному мікроскопі SELMI-125К.

Вміст плюмбуму визначали методом йодометричного титрування [3].

Результати і обговорення

Для встановлення температурних режимів обробки шихти, що складається з купрум (II), ітрію, плюмбум (II) оксидів, стронцій, кальцій карбонатів, нами був проведений термогравіметричний аналіз, за допомогою якого було встановлено, що утворення фази Pb-1212 починається при температурі 850 °С.

Для знаходження оптимального надлишку оксиду плюмбуму та виходячи з результатів аналізу термограми, після додавання оксиду плюмбуму реакційна суміш була нагріта ступінчато до 850 °С і витримана при цій температурі протягом 30 год.

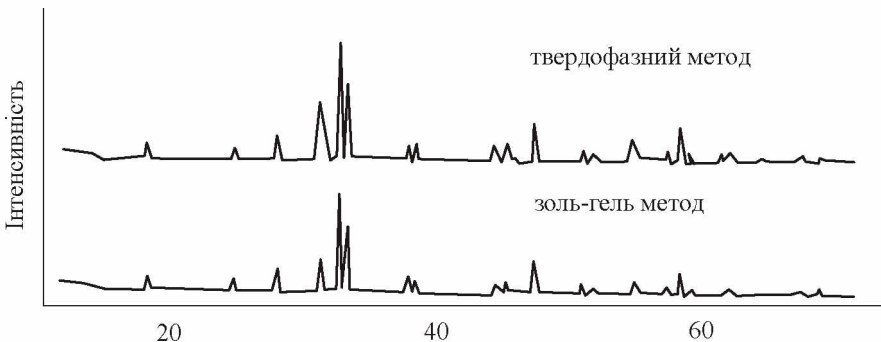


Рис. 1. Дифрактограми зразків $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ з 10-відсотковим вмістом PbO і різними способами одержання прекурсору

Після проведення рентгенофазового аналізу, а також порівняння з літературними даними, було встановлено, що зразок $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$ з 10 % надлишком PbO, після прожарювання протягом 15 год містить фазу Pb 1212, але при цьому наявні також і домішкові фази. Внаслідок прожарювання протягом ще 15 год зразки складу $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$ виявилися монофазними.

Визначення вмісту п्लомбуму в одержаних зразках проводилося йодометричним титруванням купрум(II) сульфату з подальшим перерахунком на п्लомбум. У табл.1 наведено дані про вміст п्लомбуму у синтезованих зразках.

Таблиця 1. Вміст п्लомбуму у зразках складу $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$

% надлишку PbO	W(Pb _(теор.))=22,559 %		
	до відпалювання	відпалювання 15 год	відпалювання 30 год
Твердофазний метод одержання прекурсору			
5 % надлишок	24,18 %	20,36 %	20,17 %
10 % надлишок	25,22 %	21,57 %	21,24 %
15 % надлишок	25,63 %	21,04 %	20,92 %
Золь-гель метод одержання прекурсору			
5 % надлишок	25,19 %	21,20 %	18,83 %
10 % надлишок	24,88 %	21,68 %	22,59 %
15 % надлишок	25,77 %	23,33 %	23,10 %

Виходячи з результатів експерименту та хімічних розрахунків, можна стверджувати, що найближчими до теоретичного значення вмісту п्लомбуму є зразки з 10 % надлишком оксиду п्लомбуму, тому саме такий надлишок оптимальний при синтезі ВТНП зразків складу Pb-1212.

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків з 10 % надлишком оксиду п्लомбуму показав, що всі вони ізоструктурні фази Pb-1212 і кристалізуються у тетрагональній сингонії (просторова ґратка I4/mmm).

Для цих зразків були розраховані параметри кристалічних ґраток.

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки для зразків складу $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$

	a, Å	c, Å	V, Å ³
Твердофазна серія, 10 % надлишок PbO	3,86 (2)	11,78 (9)	175,0 (3)
Золь-гель серія, 10 % надлишок PbO	3,84 (1)	11,83(8)	175,0 (2)

Методом електронної мікроскопії було досліджено мікроструктуру зразків $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$.

В обох випадках структура зразків є достатньо однорідною і для неї характерні досить чіткі зерна. Розмір зерен зразків $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$ (рис.2б) із золь-гель методом одержання прекурсору майже у 20 разів менший, ніж у зразків (рис.2а) з твердофазним способом одержання прекурсору і складає приблизно 40х40 нм.

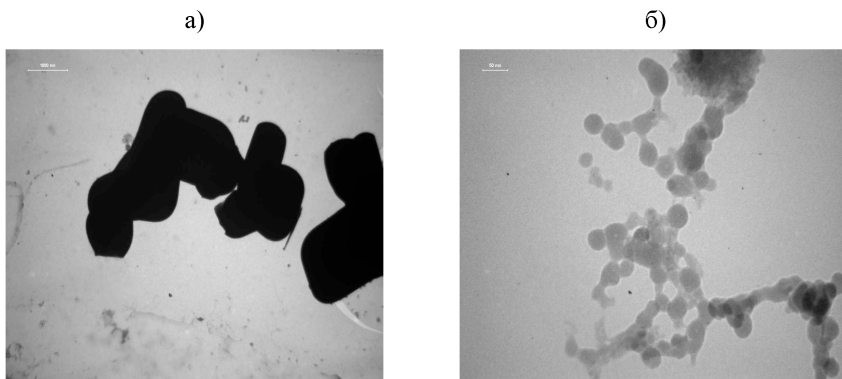


Рис 2. ТЕМ-фотографії для зразків $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ а) з твердофазним способом одержання прекурсору, б) із золь-гель методом одержання прекурсору

Порівняння даних рентгенофазового аналізу і просвічуючої електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Pb-1212.

Резистивні вимірювання зразків даної системи в інтервалі температур 77—300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 °К не спостерігається. В літературі повідомлялося, що критичні температури для зразків з подібним типом заміщення нижче 72 °К [9].

Висновки

У результаті проведеного дослідження визначено параметри термообробки зразків складу $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ з твердофазним і золь-гель методом одержання прекурсору. Показано, що оптимальний надлишок плюмбуму для зразків цього складу становить 10 %. Також встановлено, що синтезовані зразки з твердофазним і золь-гель способами одержання прекурсору є надпровідними при температурі нижче 77 К.

Література

1. *Bednorz J.G., Müller K.A.* Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // *Z. Physik.* — 1986. — В 64. — Р. 189—193.
2. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // *Успехи химии.* — 2000. — Т. 89. — Вып.1. — С. 1—34.
3. *Мороз А.Л., Недилько С.А.* Синтез и исследование сверхпроводящих купратов на основе PbSrYCaCuO фазы 1212 // *Журн. неорган. химии.* — 1997. — Т. 42. — № 2. — С. 181—183.
4. *Dabkowski A., Dabkowski H., Greedan J.E. et al* Growth and characterization of superconducting single crystals of layered 1212 PbSrYCaCu oxide // *J. Cryst. Growth.* — 1993. — V. 126, № 2—3. — P. 471—479.
5. *Maeda T., Sakuyama K., Isava K. S. et al.* Substitution effects of calcium for strontium in lead-based layered copper oxides, lead copper strontium yttrium calcium cuprate $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ // *Physica C.* — 1991. — V. 185—189 (Pt.1).— P. 687—688.

6. Rouillon T., Provost J., Hervieu M. et al. Superconductivity up to 100 K in lead cuprates: a new superconductor $Pb_{0.5}Sr_{2.5}Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_2O_{7-\delta}$ // Physica C. — 1989. — V. 159. — P.201—209.
7. Adachi S., Adachi H., Setsune K. et al Study on annealing treatment and Sr/Ca for Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O ceramics with “1212” structure // Jpn. J. Appl. Phys. — 1991. — V. 30, № 4B. — P. 690—693.
8. Cava R.J., Baltogg B., Craewcki J.J. et al. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides // Nature. — 1988 — V. 336, № 6196. — P. 211—214.
9. Maeda T., Sakujiama K., Koriyama S. et all. Oxide superconductor and its manufacturing method. // Intern. Superconduct. Technol. — 2007. — P. 19.
10. Sheng Z.Z., Hermann A.M. Bulk superconductivity at 120 K in the thallium-calcium/barium-copper-oxygen (Tl-Ca/Ba-Cu-O) system // Nature. — 1988. — V. 332, № 6160. — P. 138—139.
11. Beals T.P. Properties and substitutional chemistry of layered lead cuprate superconductors. // J. Mater. Chem. — 1998. — V. 8, № 1. — P. 1—12.
12. Wu M.K. Ashburn J.R., Torng C.J. et al Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase yttrium-barium-copper-oxygen compound system at ambient pressure // Phys. Rev. Lett. — 1987. — V. 58, № 9. — P. 908—910.
13. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1969. — 1206 с.
14. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ СКЛАДУ РВ-1212

Т.А. Войтенко, С.А. Недилько, А.А. Ашуев

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

О.И. Головченко

Київський національний медичинський університет імені О. Богомольця

В статье определены оптимальные условия синтеза образцов состава $(Pb_{0.7}Cu_{0.3})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_{7\pm\delta}$ с твердофазным и золь-гель методом получения прекурсора. Установлено, что синтезированные образцы проявляют сверхпроводящие свойства при температуре ниже 77 К.

Ключевые слова: *высокотемпературная сверхпроводимость, Pb1212, твердофазный синтез, золь-гель синтез.*