

К.Є. Левицька, Т.А. Войтенко, С.А. Неділько

Надпровідність в системі $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 60, 01033, Київ
kia_goth@ukr.net

Синтезовано ряд зразків складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, тверді розчини складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0,05-0,2$) методами співосадження та керамічним. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ від складу. Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К в системах $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ спостерігається для всіх зразків.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, критична температура, твердофазний синтез, метод сумісного осадження.

Стаття постуила до редакції 07.10.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Високотемпературні надпровідні матеріали знаходять дедалі ширше застосування в мікроелектроніці, медицині, при створенні ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії [1-3]. Науковцями всього світу проводиться подальший пошук сучасних надпровідних матеріалів із оптимальними властивостями та стійких у час і вдосконалення технологічних характеристик вже відкритих ВТНП.

Фаза $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ (Y124) була відкрита як дефект фази $YBa_2Cu_4O_{7\pm\delta}$ (Y123). На відміну від Y123 вона характеризується постійною стехіометрією, не має дефектів по кисневим позиціям, містить подвійний Cu-O зв'язок, критична температура T_c фази Y124 є дещо нижчою, ніж у Y123, і становить приблизно 75-80 К. Проте Y124 є більш стійкою до кисневого обміну з середовищем і, на відміну від Y123, вміст кисню в цій фазі практично не змінюється з часом. Тому в технологічному застосуванні сполука Y124, має більший потенціал, ніж Y123 [4-6].

I. Об'єкт та мета дослідження

Метою даної роботи було знаходження оптимального способу синтезу фази $YBa_2Cu_4O_8$ та твердих розчинів складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ ($x = 0,05-0,2$) і дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [6-7]. Як вихідні речовини для синтезу зразків $YBa_2Cu_4O_8$ та $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$),

були взяті порошки $Ba(CO_3)_2$, CuO та Y_2O_3 . Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого трилонометричного титрування [8], вміст Ba^{2+} -ваговим методом [9]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 12 годин при температурі 900°C для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів металів контролювалася методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 24 годин при температурі 920 С з проміжним перетиранням та пресуванням у таблетки. Після цього зразки прожарювали протягом 24 годин у тоці кисню при температурі 920°C.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області 1200-1800 cm^{-1} , пресуючи таблетки з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $Cu_{K\alpha}$ випромінювання з Ni-фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град./хв.

Просвічуючу електронну мікроскопію (ПЕМ) проводили на електронному мікроскопі SEI 25kV.

Резистивні вимірювання проводили стандартним чотирьохконтактним зондовим методом в інтервалі температур 300-78 К з використанням індій галієвої евтектики.

II. Результати та їх обговорення

Властивості металооксидних надпровідних матеріалів в більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. З метою знаходження

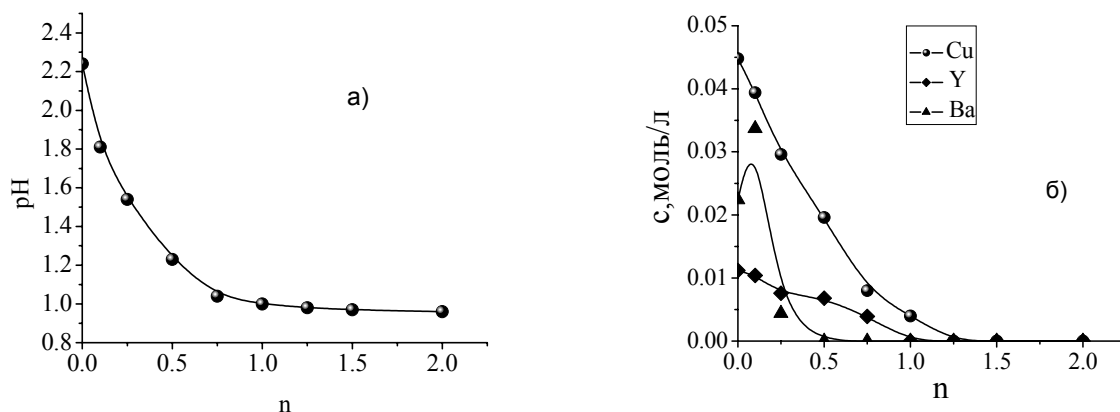


Рис.1 Осадження ітрію, барію, та міді в системі $Y(NO_3)_3-Ba(Ac)_2-Cu(Ac)_2-H_2C_2O_4-H_2O$: залежності: а) зміни рН від n; б) зміни концентрації іонів від n;

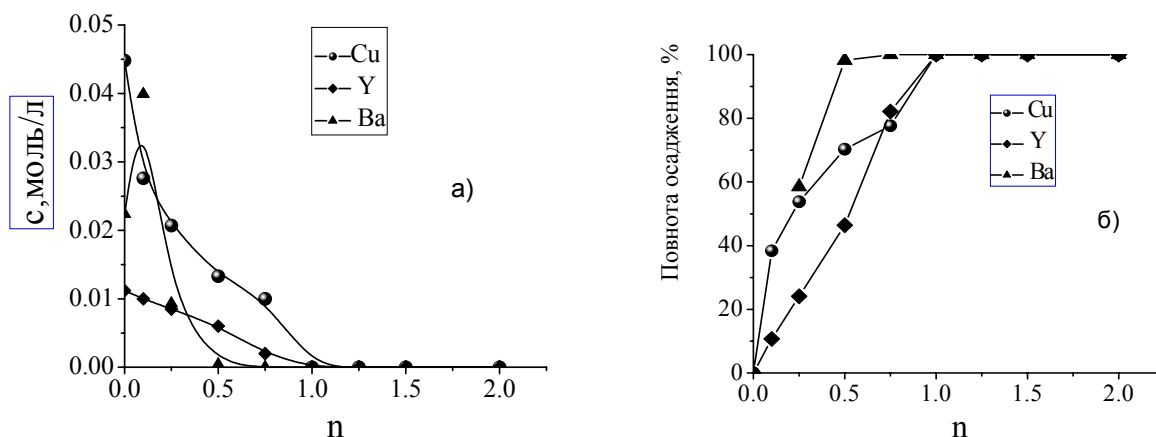


Рис.2 Осадження ітрію барію, та міді в системі $Y(NO_3)_3-Ba(Ac)_2-Cu(Ac)_2-H_2C_2O_4-CH_3COCH_3-H_2O$: залежності: а) зміни концентрації іонів від n; б) зміни повноти осадження від n;

оптимальних умов проведення синтезу були вивчені умови осадження як окремих компонентів, так і їх сумішей. Як вихідні речовини, використовувались $Y(NO_3)_3$, $Ba(Ac)_2$ та $Cu(Ac)_2$. Для синтезу ВТНП складу Y124 методом співосадження, як осаджувач була вибрана оксалатна кислота, переваги якої полягають у тому, що осади, які утворюються при осажденні оксалатною кислотою не містять сторонніх іонів, добре фільтруються і досить легко розкладаються при нагріванні. Тому було вивчено умови осадження оксалатною кислотою окремих компонентів з водних та водно-ацетонових розчинів.

Оптимальним виявилось співвідношення ацетон-вода 1:1 (при цьому досягається найповніше осадження елементів). Повне осадження міді оксалатною кислотою з водного розчину відбувається при $n = 1,25$ та $pH = 1,00$; барію при $n = 0,5$ та $pH = 1,23$; ітрію при $n = 1$ та $pH = 1,00$ (рис. 1). Повне осадження міді оксалатною кислотою з водно-ацетонового розчину відбувається при $n = 1$; барію при $n = 0,5$; ітрію при $n = 1$ (рис. 2).

Таким чином, у системі $Y(NO_3)_3-Ba(Ac)_2-Cu(Ac)_2-H_2C_2O_4-CH_3COCH_3-H_2O$ практично повного осадження компонентів з водних розчинів можна досягти використовуючи водно-ацетоновий розчин і великий надлишок оксалатної кислоти.

Однак, цим методом не завжди гарантовано можна досягти повного співосадження всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню шихти стехіометричного складу. Тому нами для порівняння одночасно був застосований метод твердофазного синтезу.

Рентгенографічні дослідження для систем $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ та $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ показали, що всі

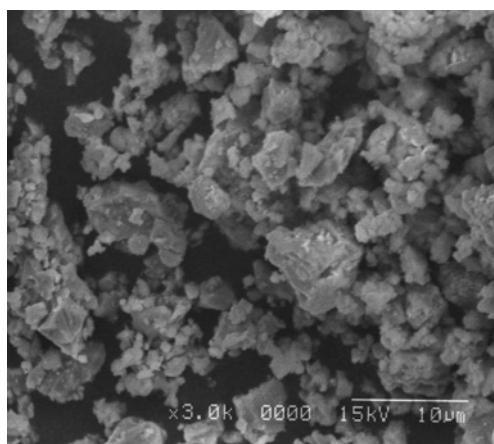


Рис. 3 ПЕМ фотографії зразка складу $YBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$.

Параметри елементарної комірки, критична температура та розмір зерен для системи $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$

Склад	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	D, мкм	T _c , К
$YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3830(3)	0,3851(4)	2,710(2)	0,400(9)	7,14	96
$Y_{1,05}Ba_{1,95}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3828(3)	0,3859(5)	2,710(2)	0,400 (5)	10,3	112
$Y_{1,1}Ba_{1,9}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3830(1)	0,3857(1)	2,714(2)	0,401(9)	10,2	107
$Y_{1,15}Ba_{1,85}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3832(1)	0,3857(1)	2,714(1)	0,401(3)	8,84	99
$Y_{1,2}Ba_{1,8}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0,3845(2)	0,3860(2)	2,715(1)	0,402(7)	11,9	98

одержані зразки мали шарувату перовскітоподібну орторомбічну структуру з просторовою групою симетрії $Ammm$.

Для уточнення складу фаз за даними рентгенографічного аналізу було досліджено мікроструктуру зразків в системах $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ методом просвічуючої електронної мікроскопії.

Одержані результати показали, що структура зразків є досить однорідною і для них характерні достатньо чіткі зерна (рис. 3). Середній розмір зерен для систем $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ становить 7-10 мкм (табл. 1).

Порівняння даних рентгенографічного аналізу і просвічуючої електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі $Y124$. Зі збільшенням ступеня заміщення x , наряду з більш крупними зернами фази $Y124$ з'являються дрібні зерна, які можна ідентифікувати як домішкові фази. При значенні ступеня заміщення $x \geq 0,2$ у зразках $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($Y124ss$) поряд з основною надпровідною фазою $Y124$ спостерігається наявність домішок зеленої ненадпровідної фази $BaCuO_2$, а також в деяких випадках купрум (II) оксиду, при цьому відбувається зміна параметрів кристалічної решітки в порівнянні з чистою $Y124$ фазою.

Ці дані узгоджуються з результатами рентгенографічного аналізу.

Показано (табл. 1), що для системи $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ спостерігається несуттєве збільшення

параметрів a , b , c зі збільшенням ступеня заміщення x , а також збільшення об'єму (V) елементарної комірки, але ці зміни відбувається практично в межах похибки вимірювання. Це пов'язано з невеликим ступенем заміщення

Резистивні вимірювання зразків в системі $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ в інтервалі температур 300-78 К показали (табл. 1), що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для зразків з $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$.

Таким чином, в результаті роботи синтезовано зразки складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, тверді розчини складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0,05-0,2$) методами співосадження та керамічним. Відпрацьовано та уточнено оптимальні умови синтезу ВТНП матеріалів складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$. Показано, що використання методу сумісного осаження не завжди дозволяє досягти повного осаження одночасно всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню гомогенної шихти стехіометричного складу. Досліджено характер зміни параметрів симетрії кристалічних ґраток та електропровідності синтезованих зразків $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ від їх складу. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К в системах $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ спостерігається для всіх зразків.

- [1] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // *Успехи химии*, **69**(1), сс. 1-34 (2000).
- [2] Yu.D. Tret'yakov, E.A. Goodilin. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **46**(3), pp. S203-S234 (2001).
- [3] N. Kagawa, T. Ishida, K. Okuda, S. Adachi, S. Tajima. Superconducting anisotropy in double-chain $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals // *Physica C*, **357-360**, pp. 302-304 (2001).
- [4] B. Shoofs, V. Cloet, P. Vermeir. A water-based sol-gel technique for chemical solution deposition of $(RE)Ba_2Cu_3O_7$ ($RE = Nd$ and Y) superconducting thin films. // *Supercond. Sci. Technol.*, **19**(3), pp. 1178-1184 (2006).
- [5] X.G. Qiu, V.V. Moshchalkov, Y. Bruyseraeder, J. Karpinski, Y. Segawa. Vortex melting and decoupling transitions in $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals // *Physica C*, **341-348**, pp. 1057-1058 (2000).
- [6] H. Matsui, H.G. Zheng, S. Tanaka, M. Suzuki, T. Hoshino. Fabrication and characterization of $Y124$ wires // *Physica C*, **282-287**, pp. 2565-2566. (1997).
- [7] L.C. Pathak, S.K. Mishra. A review on the synthesis of Y - Ba - Cu -oxide powder // *Supercond. Sci. Technol.*, **18**(9), pp. R67-R89 (2005).
- [8] Г. Шарло. *Методы аналитической химии*, Химия, М. 972с. (1965).
- [9] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование*, Химия, М. 360 с. (1970).

K.E. Levitska, T.A. Voitenko, S.A. Nedilko

Superconducting in the System $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$

*Taras Shevchenko Kyiv National University, Department of Chemistry
60, Volodymyrska str., 01033, Kyiv, Ukraine
kia_goth@ukr.net*

$YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ and $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0.05-0.2$) systems were synthesized using co-precipitation and ceramic methods. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry of $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ from the displacement degree x was studied. At research of electric conductivity of samples $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($x = 0.05-0.2$) it is positioned, that all samples pass in a superconducting condition at temperatures above 77 K.