

УДК 546. 65' 56' 431

С. А. НЕДИЛЬКО¹, Е. Г. ЗЕНЬКОВИЧ¹,
Ю. А. ШАФОРОСТ²**ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ
КУПРАТОВ R123 И R124**¹*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина*²*Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,
Черкассы, Украина*

Методом твердофазного синтеза из оксидов редкоземельных элементов и меди, а также карбоната бария получены сверхпроводники состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R} = \text{Y, La, Gd, Lu}$) и $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Y, Gd}$), определено содержание исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на разных стадиях термообработки при 900 °С. Длительность термообработки при получении однофазного продукта $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ составляет 20–25 ч, а в случае $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ – 70 ч. Исследование резистивных характеристик $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в интервале температур 300–77 К показало, что непрокаленные в атмосфере кислорода образцы имеют полупроводниковый характер электропроводности, после отжига в кислороде соединения $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ проявляют свойства высокотемпературных сверхпроводников.

High-temperature superconductors $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R} = \text{Y, La, Gd, Lu}$) and $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Y, Gd}$) have been obtained by the method of solid state synthesis using oxides of rare earth elements and copper and also barium carbonate. The content of precursors, intermediate and final products at different stages of thermal treatment at 900 °C was determined. It was revealed that the duration of thermal treatment to obtain single-phase $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ amounts 20–25 h and 70 h respectively. The study of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ resistivity in the temperature range of 300–77 K have shown that not annealed samples have a semiconductor type of conductivity and after the annealing in the atmosphere of oxygen they demonstrate the properties of high-temperature superconductors.

Ключевые слова: твердофазный синтез, оксиды, купраты, высокотемпературные сверхпроводники, фазовый состав.

Key words: solid state synthesis, oxides, cuprites, high-temperature superconductors, phase composition.

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) на основе оксидов в настоящее время нашли широкое применение. Получение новых сверхпроводящих материалов с более высокими критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние и улучшение физико-химических характеристик существующих материалов, как правило, осуществляется с использованием изоморфного замещения в уже известных материалах. Изучение процессов фа-

зообразования сверхпроводящей керамики может иметь практическое значение для разработки методов синтеза ВТСП материалов с заданными свойствами.

Системы R–Ba–Cu–O (R – редкоземельный элемент) привлекают к себе внимание исследователей. В литературе процессам фазообразования высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (R123) и $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (R124) уделено мало внимания. Исследование процессов, происходящих во время термообработки в системах $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{CuO}$, представляет практический интерес для оптимизации методов твердофазного синтеза и получения ВТСП материалов со стабильными электрофизическими свойствами.

Целью работы было получение ВТСП состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (R = Y, La, Gd, Lu) и $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (R = Y, Gd) и изучение процессов их образования при твердофазном синтезе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы составов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ были синтезированы твердофазным методом [1]. В качестве исходных веществ использовали оксиды редкоземельных элементов и меди, а также карбонат бария. Предварительные исследования показали [2], что оптимальная температура прокаливания шихты, необходимая для образования исследуемых фаз, составляет 900 °С.

Для изучения процессов, происходящих при прокаливании шихты состава $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{BaCO}_3 : \text{CuO} = 1 : 2 : 3$ и $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{BaCO}_3 : \text{CuO} = 1 : 2 : 4$ (R = Y, La, Gd), исходные смеси прокаливали при температуре 900 °С на протяжении 50 ч с отбором проб через каждый час (первые 5 ч термообработки), а затем интервал отбора увеличивали до 5 ч. После каждого отбора проб образцы тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученные образцы представляли внешне однородную керамику.

Фазовый состав полученных образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре Дрон-8 в автоматическом дискретном режиме с шагом сканирования $0,1^\circ$, FeK_α -излучение с Mn-фильтром. Дифрактограммы обработаны программой первичной обработки DIFWIN, производящей процедуру сглаживания спектров, отделение фона и расчет параметров максимумов.

Резистивные свойства полученных образцов измеряли стандартным четырехконтактным методом с использованием индий-галиевой эвтектики в интервале температур 300–78 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ полученных порошков $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (R = Y, La, Gd) показал, что после 1–2 ч прокаливания в шихте присутствуют как исходные вещества (R_2O_3 , CuO и BaCO_3), так и продукты их взаимодействия: фаза $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и промежуточные фазы R_2BaCuO_5 и BaCuO_2 . Интенсивность линий фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на дифрактограммах увеличивается, а интенсивность ли-

ний промежуточных фаз ($R_2\text{BaCuO}_5$, BaCuO_2) и исходных компонентов уменьшается. С увеличением времени прокаливания до 3–5 ч на дифрактограммах исчезают пики, соответствующие оксидам редкоземельных элементов, до 10–15 ч – пики оксида меди и карбоната бария. Промежуточные фазы $R_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 не определяются в реакционных смесях через 10–20 ч термообработки, причем конкретное время зависит от R. На рис. 1 представлен график, иллюстрирующий процесс образования $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при 900 °С в течение 50 ч.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что в течение 4 ч термообработки исходные реагенты в преобладающем количестве взаимодействуют между собой с образованием основного вещества $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и промежуточной фазы $R_2\text{BaCuO}_5$. Далее промежуточная фаза взаимодействует с непрореагировавшими CuO и BaCO_3 , образуя фазу $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Промежуточная фаза $R_2\text{BaCuO}_5$ полностью расходуется лишь через 15–20 ч термообработки, причем в ряду Y, La, Cd это время возрастает. По результатам рентгенофазового анализа все полученные образцы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ однофазны и кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. $P4/mmm$) [3, 4].

Следует подчеркнуть, что в научной литературе нет однозначных сведений о получении соединения состава $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ методом твердофазного синтеза.

Изучение процессов, происходящих при прокаливании шихты состава $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{BaCO}_3 : \text{CuO} = 1 : 2 : 3$ при температуре 900 °С, показало, что на дифрактограммах образцов, отобранных после первого часа прокаливания, присутствуют рефлексы, отвечающие исходным компонентам $\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3$, CuO , BaCO_3 и промежуточным фазам $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 . Образование $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ не

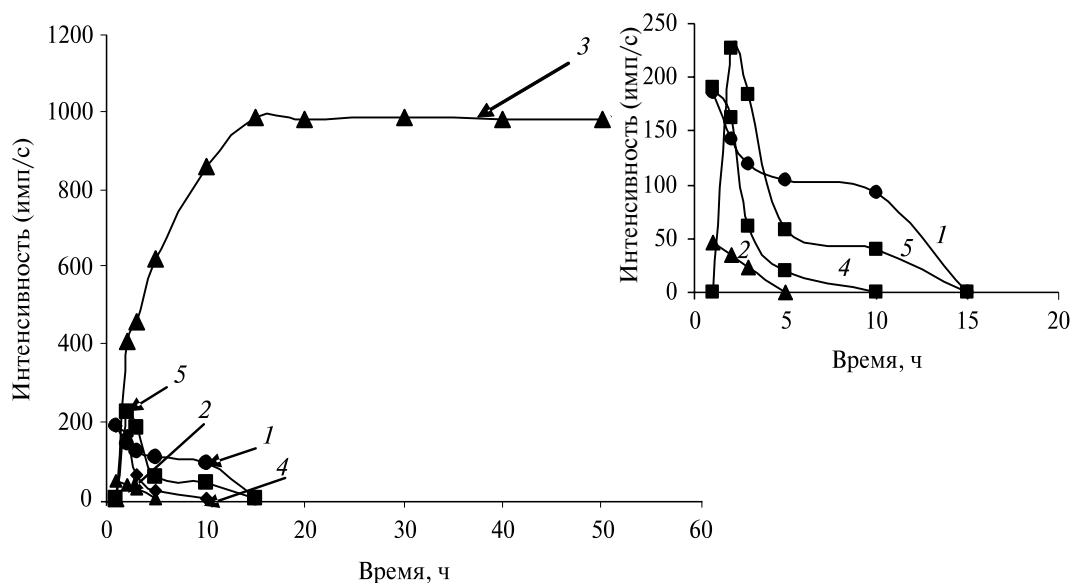


Рис. 1. График образования фазы $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при 900 °С:
1 – BaCO_3 ; 2 – Gd_2O_3 ; 3 – $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$; 4 – $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$; 5 – CuO

происходит даже при увеличении времени прокаливания до 50 ч. На дифрактограммах образцов, прокаленных 50 ч и более, идентифицируются исходные компоненты $\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3$, CuO , BaCO_3 , а также промежуточные фазы $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 . Рефлексов, соответствующих фазе $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, не наблюдается.

С целью выявления возможности частичного замещения РЗЭ на лютеций и определения области существования твердых растворов состава $\text{Y}(\text{La})_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1,0$) нами были исследованы системы $\text{Y}(\text{La})-\text{Lu}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$. Результаты рентгенографических исследований показали, что образцы, полученные даже при небольших значениях степени замещения ($x > 0,1$ для $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ и $x > 0,2$ для $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$), являются гетерогенными и наряду с исходными веществами содержат примеси фаз $\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5$ и BaCuO_2 . Исходя из результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что полное замещение R ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) на Lu в R123 невозможно, а в системах $\text{R}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью ($\text{R} = \text{Y}; 0,1^3 x^3 0$; $\text{R} = \text{La}; 0,2 \geq x \geq 0$).

Фазообразование высокотемпературных сверхпроводников состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$) [5, 6] отличается от фазообразования $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. На дифрактограммах образцов, отобранных после первого часа прокаливания шихты исходного состава $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{BaCO}_3 - \text{CuO}$ с соотношением компонентов 1 : 2 : 4, можно идентифицировать как исходные компоненты (R_2O_3 , CuO , BaCO_3), так и значительное количество конечного продукта $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

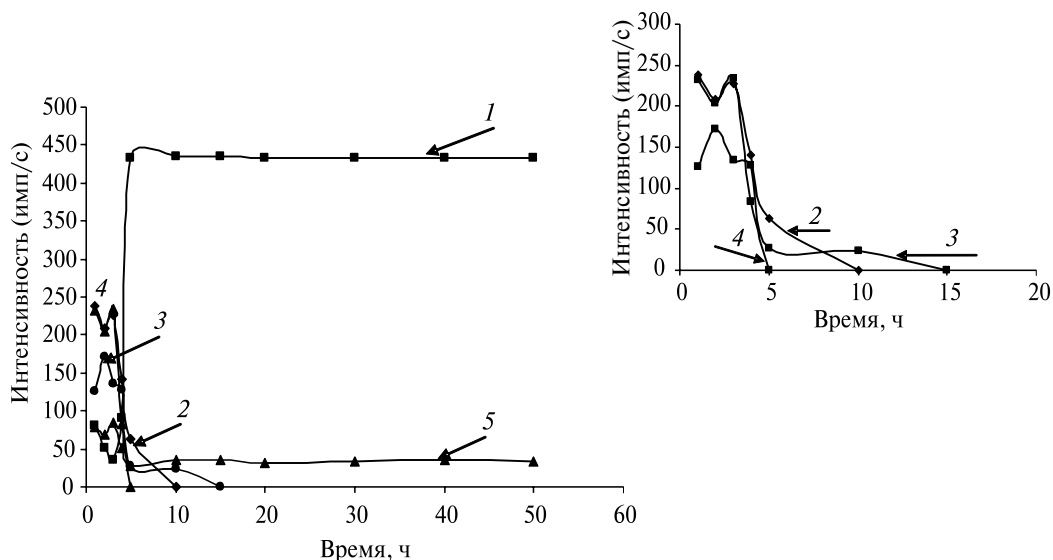


Рис. 2. Интенсивности пиков разных фаз в шихте в зависимости от длительности термообработки при 900 °С, иллюстрирующие процесс образования $\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$:
1 – $\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; 2 – BaCO_3 ; 3 – CuO ; 4 – Gd_2O_3 ; 5 – $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$

В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость интенсивности пиков разных фаз в шихте от длительности ее термообработки, иллюстрирующая процесс образования $\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Через 5 ч термообработки шихта состоит из смеси исходных компонентов и продуктов их взаимодействия. При увеличении длительности прокаливания интенсивность линий $\text{GdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ на дифрактограммах возрастает, а интенсивности линий исходных компонентов Gd_2O_3 , CuO , BaCO_3 уменьшаются. При этом Gd_2O_3 не идентифицируется уже после 5 ч, BaCO_3 — через 10 ч, а CuO — через 15 ч прокаливания. Промежуточная фаза $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ в небольшом количестве определяется даже через 50 ч прокаливания.

Для получения однофазного продукта необходима более длительная термообработка (до 70 ч в зависимости от природы редкоземельного элемента).

Резистивные характеристики $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ были исследованы в интервале температур 300–77 К. Непрокаленные в атмосфере кислорода образцы имели полупроводниковый характер электропроводности, после отжига в кислороде соединения $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ проявляли свойства высокотемпературных сверхпроводников. На рис. 3 приведен график зависимости электрического сопротивления (R) от температуры (T) для $\text{Y}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Анализ аналогичных зависимостей для остальных синтезированных фаз R123 показал, что критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние соединений $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ находятся в интервале 88–94 К, а в случае $\text{R}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ — в интервале 78–88 К. Критическая температура T_c фазы Y124 несколько ниже, чем у Y123, и составляет приблизительно 75–80 К. Предполагается, что эти соединения являются более стойкими к кислородному обмену с окружающей средой и к химической деградации; в отличие от Y123 содержание кислорода в них не изменяется со временем.

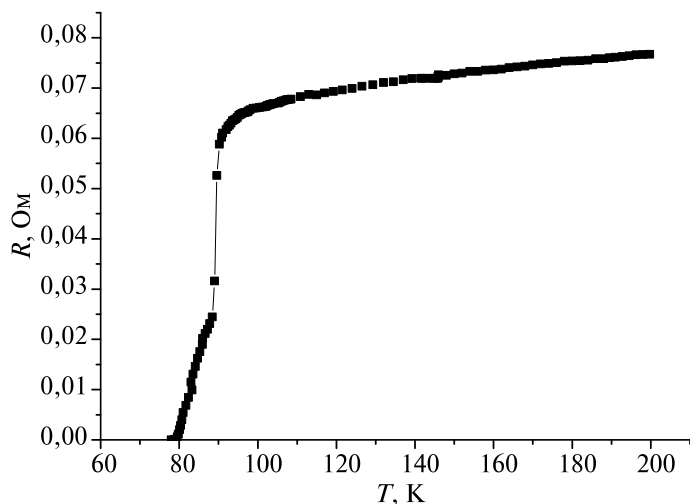


Рис. 3. График зависимости электрического сопротивления от температуры для образца состава $\text{Y}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза из оксидов редкоземельных элементов и меди, а также карбоната бария получены сверхпроводники состава $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) и $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \dots$), определено содержание исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на разных стадиях термообработки в течение 50 ч при 900 °С. Показана невозможность получения фазы состава $\text{Lu}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Выявлено, что основные фазы R123 и R124 начинают образовываться уже после первого часа прокаливания. Длительность термообработки при получении однофазного продукта $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ составляет 20–25 ч, а для получения однофазного продукта $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ необходима более длительная термообработка. Небольшое количество примесей остается даже после 50 ч прокаливания (менее 1%), однако их влияние на электрофизические свойства конечных продуктов незначительно. Для получения однофазных конечных продуктов необходимо прокаливание в течение ~70 ч.

Исследование резистивных характеристик $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в интервале температур 300–77 К показало, что непрокаленные в атмосфере кислорода образцы имеют полупроводниковый характер электропроводности, после отжига в кислороде соединения $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ проявляют свойства высокотемпературных сверхпроводников.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 1. С. 1–34.
2. Шафорост Ю. А., Неділько С. А., Зенькович О. Г., Зеленько М. А. // Фізика і хімія твердого тіла. 2009. Т. 10, № 2. С. 357–359.
3. Tret'yakov Yu. D., Goodilin E. A. // Russ. J. Inorganic Chem. 2001. Vol. 46, №3. P. 203–234.
4. Umarji A. M., Somasundaraman S. // Mod. Lett. B. 1989. Vol. 3. P. 735–739.
5. Baran M., Dyakonov V., Gladczuk L. [et al.] // Physica C. 1995. Vol. 241, № 3–4. P. 383–388.
6. Pooke D. M., Buckley R. G., Presland M. R. [et al.] // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41, № 10. P. 6616–6620.

Поступила в редакцию 09.04.2012.