

УДК 546.43'64'56+548.526

В. В. Приседский, И. В. Мнускина, Е. И. Волкова (ДонНТУ)

**ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КУПРАТА**

Методом РФА обнаружен эффект расслоения диффузионной зоны в порошкообразных реакционных смесях. Предложен метод ускоренного синтеза высокотемпературного сверхпроводника состава $YBa_2Cu_3O_x$ с использованием прекурсора $Y_2Ba_4O_7$, позволяющий значительно снизить время синтеза и резко увеличить скорость протекания процесса.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, купрат бария-иттрия, твердофазный синтез, диффузионная реакционная зона, прекурсор.

Широкое использование ВТСП–керамики на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) обусловлено относительной простотой проведения синтеза этого материала. С другой стороны, высокотемпературные сверхпроводники состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ имеют ряд особенностей, которые необходимо учитывать как на первоначальном этапе синтеза, так и на последующих стадиях получения конкретных материалов (керамики, пленок, композитов и т.д.) [1].

На данный момент предложено и экспериментально реализовано большое количество разнообразных методов синтеза ВТСП-материалов [2–4]. До сих пор отдается предпочтение керамическим методам синтеза, в первую очередь основанным на взаимодействии оксидов иттрия и меди с карбонатом бария [3]. К недостаткам данных методов относятся длительные отжиги в течении 20–30 часов при высоких температурах (850–950°C), сопровождающиеся многоразовыми перетирами, что делает этот процесс достаточно трудоемким.

В предыдущих работах [5, 6] обнаружен и описан эффект расслоения диффузионной зоны, который приводит к распаду уже появившегося целевого продукта. Этот результат получен в опытах с компактированными реагентами. Ввиду значения для технологии получения ВТСП представляет интерес проверить возможность его проявления и в порошкообразных реакционных смесях.

В данной работе для изучения возможности эффекта расслоения реакционной диффузионной зоны в порошкообразных смесях был изучен процесс синтеза сверхпроводникового купрата бария-иттрия $YBa_2Cu_3O_x$ по керамической технологии. Особое внимание было обращено на развитие синтеза при малых временах обжига.

Для приготовления шихты фазы $YBa_2Cu_3O_x$ исходные реагенты $BaCO_3$, Y_2O_3 и CuO , взятые в соответствующем молярном соотношении, смешивали, брикетировали и обжигали на воздухе при 900°C в течении 5, 35, 60 и 260 мин.

По данным дифрактограммы продуктов взаимодействия $BaCO_3$, Y_2O_3 и CuO при 900°C при различных временах отжига была построена диаграмма, которая отражает динамику роста фаз в процессе синтеза $YBa_2Cu_3O_x$ (рис. 1).

Из представленной диаграммы видно, что в порошкообразной смеси после 5 мин. синтеза образуется некоторое количество $YBa_2Cu_3O_x$ (5 масс.%), а

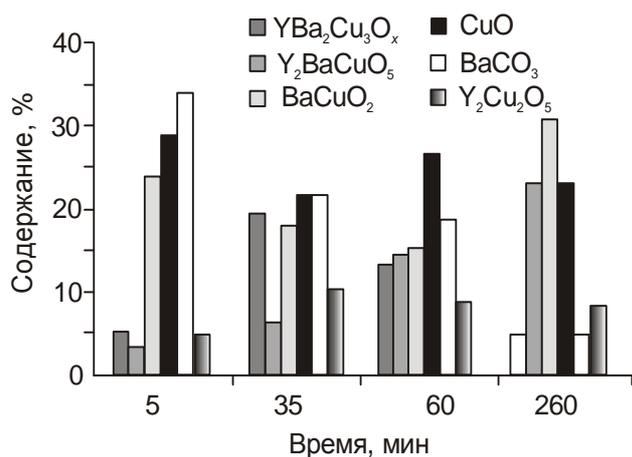
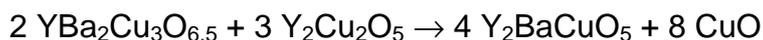


Рис. 1. Диаграмма роста фаз в порошкообразной смеси $0,5Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO$ при $900^\circ C$ при различных временах отжига

уже к 35 мин. отжига содержание целевой фазы достигает 20 масс.%. Дальнейший ход синтеза показывает, что после 35 мин. отжига содержание $YBa_2Cu_3O_x$ начинает снижаться, что свидетельствует, очевидно, о разложении уже синтезированного продукта. При этом наблюдается рост содержания «зеленой» фазы Y_2BaCuO_5 . В реакционной смеси обнаруживается и промежуточный продукт $Y_2Cu_2O_5$. После 35 мин. синтеза прослеживается тенденция к снижению его содержания. Таким образом, наметившийся вначале синтеза

быстрый рост содержания целевого продукта, затем начинает снижаться при одновременном повышении содержания Y_2BaCuO_5 и CuO и уменьшении содержания $Y_2Cu_2O_5$. Такой ход реакции позволяет заключить, что в порошкообразной смеси наблюдается взаимодействие уже синтезированного купрата с промежуточным продуктом по реакции:



так же, как это наблюдалось и при взаимодействии компактированных реагентов [5].

За счет нереакционной диффузии происходит «отток» меди из зоны реакции. Это будет продолжаться до тех пор, пока медь не заполнит все поры в $Y_2Cu_2O_5$, и лишь затем начнется образование целевого продукта уже по реакции:



но для этого требуются десятки часов. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что причина длительного синтеза сверхпроводникового купрата в порошкообразных смесях заключается в разложении уже синтезированного продукта, что полностью согласуется с данными, полученными в предыдущих работах [5, 6].

Установленный механизм развития реакционной зоны позволяет указать пути существенного ускорения синтеза сверхпроводникового купрата. Они предполагают, например, оптимальный выбор прекурсоров для заключительной стадии твердофазного синтеза, при котором исключается нереакционное диффузионное расслоение зоны. Для этого составы реагентов в заключительной стадии синтеза должны находиться на истинно бинарном сечении реакционной системы.

Учитывая фазовые соотношения в системе $BaO - Y_2O_3 - CuO$ [2], а также результаты опытов с компактированными реагентами, в качестве такого прекурсора был использован предварительно синтезированный бинарный оксид $Y_2Ba_4O_7$ [7]. Его выбор представляется оптимальным и с точки зрения стехиометрии, чтобы связать более медленные компоненты BaO и Y_2O_3 в необходимом молярном соотношении, и исключить образование фазы $Y_2Cu_2O_5$,

которая вступает во взаимодействие с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с образованием «зеленой» фазы Y_2BaCuO_5 .

Для успешного решения вопроса, связанного с оптимизацией синтеза, термическим поведением и свойствами соединения $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ была проведена систематизация материала по фазовому равновесию в системе $\text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3$,

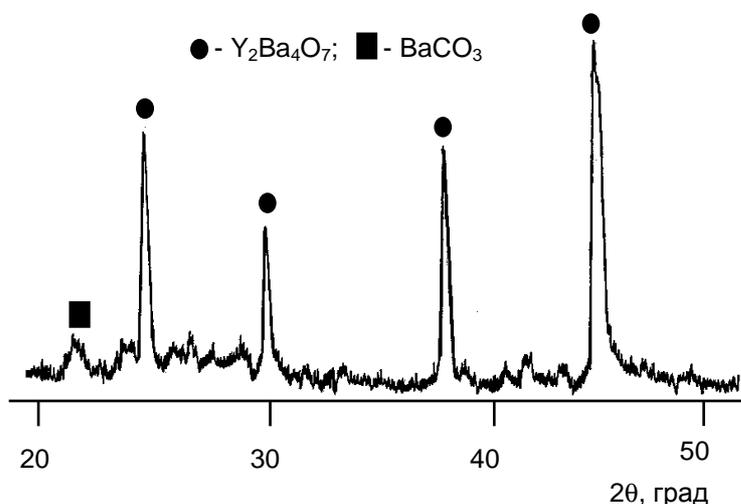


Рис. 2. Дифрактограмма продукта обжига порошкообразной смеси $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$ при 1130°C в течение 4 ч.

исходя из чего синтез прекурсора $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ проводили в интервале температур $1080\text{--}1130^\circ\text{C}$ с последующей закалкой образцов на воздухе. Идентификацию продукта синтеза проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3, дифрактограмма которого представлена на рис. 2.

Все сильные рефлексы на дифрактограмме относятся к фазе $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$. Небольшой пик при $2\theta = 24^\circ$, возможно,



связан со следами BaCO_3 . С целью изучения возможности более быстрого синтеза сверхпроводника состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ по реакции:

Таблица 1. Условия синтеза образцов состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и содержание целевого продукта

№ образца	Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	Время выдержки, мин.	Содержание $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, %
1	880	5	95
2	880	35	94
3	880	60	90
4	880	260	80

Идентификацию продукта синтеза выполняли рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-4, используя эталонный образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ и калибровочную кривую для смесей $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ и Y_2BaCuO_5 .

На рис. 3 в качестве примера приведена дифрактограмма смеси порошка состава $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7 + 6\text{CuO}$ после 35 мин выдержки при 880°C . Все сильные рефлексы на представленной дифрактограмме соответствуют целевому продукту — фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Небольшие пики при $2\theta = 45,1^\circ$ и 38° соответствуют наличию фаз исходных реагентов CuO и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{O}_7$ соответственно. Всплеск при $2\theta = 37,7^\circ$ свидетельствует о наличии в смеси «зеленой» фазы Y_2BaCuO_5 . Таким образом, после 35 мин обжига при 880°C в

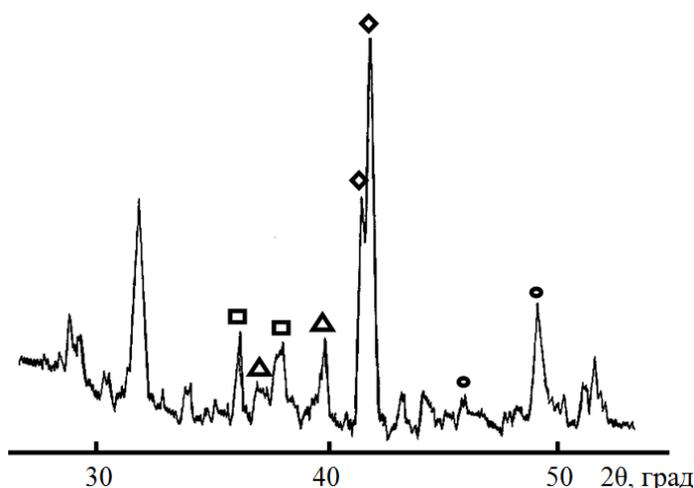


Рис. 3. Дифрактограмма порошкообразной смеси $Y_2Ba_4O_7 + 6CuO$ после 35 мин выдержки при $880^\circ C$: \blacklozenge – $YBa_2Cu_3O_x$; \bullet – CuO ; \blacksquare – $Y_2Ba_4O_7$; \blacktriangle – Y_2BaCuO_5

масс.%) продукт $YBa_2Cu_3O_x$ и остается незначительное количество непрореагировавших исходных компонентов $Y_2Ba_4O_7$ (3 масс.%) и CuO (2 масс.%). Материалы с таким содержанием примесей уже представляют интерес для практического применения, например, в качестве экранов электромагнитного излучения.

К сожалению, увеличение длительности термообработки приводит к дальнейшему росту примесных фаз, но уже не исходных реагентов, а продуктов разложения Y_2BaCuO_5 и CuO .

При этом содержание целевого продукта снижается от 94% при 35 мин синтеза до 80% — при 260 мин синтеза (рис. 4). Это связано, очевидно, с рассмотренным ранее нереакционным расслоением при взаимодействии $YBa_2Cu_3O_x$ с такими фазами как $Y_2Cu_2O_5$, которые могут появиться в этой шихте как локальные неоднородности. Образование небольшого количества фазы $Y_2Cu_2O_5$ при взаимодействии с продуктом реакции и дает «зеленую» фазу.

Полученный результат позволяет в полной мере оценить, насколько сильное влияние может оказать изучаемое расслоение реакционной диффузионной зоны на протекание твердофазного синтеза в многокомпонентной системе.

Предложенный способ является заманчивым и дает возможность получить практически однофазный продукт за значительно более короткое время и при более низкой температуре

реакционной смеси кроме ожидаемого продукта взаимодействия $YBa_2Cu_3O_x$ и следов исходных компонентов CuO и $Y_2Ba_4O_7$ обнаруживается незначительное количество фазы Y_2BaCuO_5 . По данным РФА построена диаграмма изменения фазового состава в смеси оксида меди с прекурсором в зависимости от времени обработки при $880^\circ C$ (рис. 4). Из представленной диаграммы видно, что уже за 5 минут синтеза при температуре $880^\circ C$ возможно получить практически однофазный (95

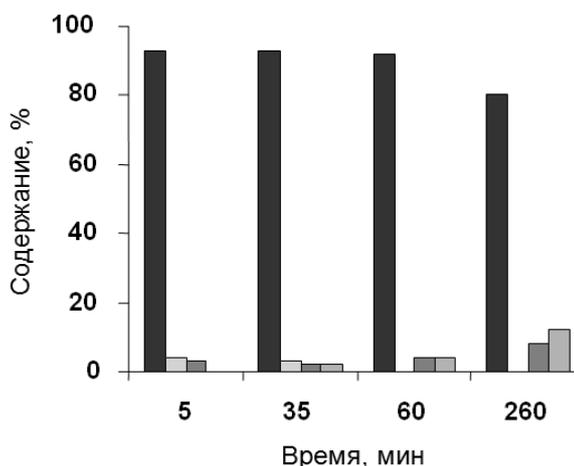


Рис. 4. Диаграмма изменения количества фаз при синтезе $YBa_2Cu_3O_x$ в смеси $Y_2Ba_4O_7 + 6CuO$ при $880^\circ C$:

\blacksquare $YBa_2Cu_3O_x$ \blacksquare CuO
 \square $Ba_4Y_2O_7$ \square Y_2BaCuO_5

обжигу. Для более полного использования преимуществ ускоренного синтеза требуются, очевидно, достаточно прецизионное технологическое оборудование и качественное сырье.

Литература

1. Фотиев А.А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников / Фотиев А.А., Слободин Б.В., Фотиев В.А. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1994. — 491 с.
2. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования / под. ред. А.А.Киселева. — Л.: Машиностроение, 1990. — Вып. 1. — 686 с.
3. Фотиев А.А. Сравнительный анализ керамических методов синтеза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / А.А.Фотиев, В.Г. Васильев, Б.В. Слободин // ЖНХ. — 1996. — Т. 41, № 8. — С. 1237–1242.
4. Можаяев А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаяев, В.И. Першин, В.П. Шабатин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. — 1989. — Т. 34, № 4. — С. 504–508.
5. Приседский В.В. Расслоение диффузионной реакционной зоны при взаимодействии сложных купратов / В.В. Приседский, И.В. Мнускина // Доклады РАН. — 2002. — Т. 385, № 4. — С. 509–512.
6. Приседский В.В. Особенности развития диффузионных зон в реакциях синтеза оксидов меди и купратов / В.В. Приседский, В.М. Виноградов, Е.И. Волкова, И.В. Мнускина, К.А. Лебедев // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2006. — Вып. 108(8). — С. 25–31.
7. Швейкин Г.П. Электронная структура и физикохимические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Базуев Г.В., Евдокимов А.А. — М.: Наука, 1990. — 240с.

© Приседский В. В., Мнускина И. В., Волкова Е. И., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 546.87'42'56

С. А. Неділько, Д. Д. Наумова (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ У ВТНП ФАЗАХ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ КАЛЬЦІЮ НА КАДМІЙ

Досліджено утворення ВТНП сполук складу $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ де $0 \leq x \leq 1$, встановлено вплив такого заміщення на кристалічну будову та температуру переходу у надпровідний стан. Рентгенографічні дослідження показали, що в системі $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cd_xCu_2O_{8+\delta}$ де $0 \leq x \leq 1$ заміщення відбувається у широких межах. Встановлено, що зразки з заміщенням Ca/Cd мають характерну для металів зміну залежності R/T , але при $x=0,6$ внаслідок того, що замість фази 2212 утворюється фаза 2201, температура переходу у надпровідний стан різко падає і стає всього лише 11 К.

Ключові слова: купрати, надпровідники, синтез, гетеровалентне заміщення, властивості.