УДК 546.65′56′

Ю. А. Шафорост, С. А. Неділько, І. В. Фесич

СИНТЕЗ ТА ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЛУК НА ОСНОВІ $RBa_2Cu_4O_8$

Твердофазним методом синтезовано керамічні матеріали складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd). Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd). Показано, що температури, при яких відбуваються втрати маси для всіх зразків різні, але природа їх однакова. Показано, що при нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається перша втрата маси: при температурі від 100 °С до 400 °С, яка відповідає за втрату конституційної води, друга в інтервалі 420−600 °С – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії барій карбонату з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук, на кривих ДТА всіх досліджуваних зразків спостерігається в межах 915−930 °С. Зміна маси практично закінчується при 930−950 °С.

Рентгенографічні дослідження свідчать, що синтезовані зразки $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Gd, Eu) кераміки є гомогенними та повністю відповідають фазі 124.

Визначені параметри кристалічних ґраток матеріалів складу $RBa_2Cu_4O_8$. Зміна параметрів кристалічної ґратки для даного типу зразків майже не відбувається.

Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 К спостерігається майже для всіх $RBa_2Cu_4O_8$, критична температура переходу в надпровідний стан $T_c > 90$ К.

Ключові слова: *високотемпературна надпровідність, рідкісноземельні елементи, критична температура, термогравіметрія, рентгенофазовий аналіз.*

Вступ

Високотемпературні надпровідні матеріали складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y та рідкісноземельні елементи (РЗЕ)) знайшли своє практичне використання в техніці, електроніці та різноманітних технологічних процесах [1, 2]. Однак в літературі описуються переважно методи синтезу, структура та властивості $RBa_2Cu_3O_7$, тому дослідження зразків $RBa_2Cu_4O_8$, як одні із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів із структурно-чутливими властивостями є цікавими об’єктами як для фундаментального так і для прикладного дослідження.

Надпровідну фазу $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) було вперше відкрито як частину дефекту в тонких плівках $YBa_2Cu_3O_6$ та одразу було визначено як надпровідник із T_c = 80 K. Ця сполука мала кращу термічну стабільність порівняно із $YBa_2Cu_3O_6$. Її відносно низька температура переходу в надпровідний стан (80 K) підвищувалася до 90 K при частковому заміщенні атомів ітрію кальцієм.

Кристали $YBa_2Cu_4O_8$ характеризуються точною стехіометрією та відсутністю дефектів за кисневими вакансіями, які характерні для кристалів з не повністю заповненим електронним шаром та відсутністю парних зв'язків. Кристали $YBa_2Cu_4O_8$ характеризуються проміжними анізотропними параметрами між Y123 та Bi2212. Результати досліджень засвідчують, що це може бути пов'язано з додатковим пінінговим механізмом в $YBa_2Cu_4O_8$ при температурі нижче 40 K [3, 4].

Початкова багатокомпонентність надпровідних оксидних ВТНП систем, що складаються із чотирьох і більше складових, в тому числі кисню, ускладнює досягнення стехіометричного складу і достатньої гомогенності вихідного продукту.

Визначенню термодинамічних властивостей багатокомпонентної системи зазвичай передує синтез основних фаз, їх ідентифікація за кристалохімічними параметрами загартованих зразків, термографічні, термогравіметричні і інші динамічні дослідження, які дають можливість одержати загальні уявлення про розташування фазових полів на діаграмі стану і дозволяють вибрати необхідні умови для подальшого вивчення рівноважних властивостей системи. Основною причиною невдач одержання таких сполук є сильний вплив на склад і властивості кераміки навколишнього газового середовища, взаємодія її з парами води, вуглекислим газом, з матеріалом тиглів, підкладок. Часто невідтворюваність результатів є наслідком неповноти перетворення початкових речовин при синтезі або неоднорідності зразків через неправильний режим відпалу [5].

Об'єкт та мета дослідження

Метою даної роботи було знаходження оптимального способу синтезу сполук складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Gd, Eu) і дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Одержання однофазного купрату складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) з високими і відтворюваними надпровідними властивостями потребує достатньо складних умов синтезу. Для того, щоб синтезувати ВТНП сполуки із даною структурою і властивостями необхідно встановити фактори, що визначають реакційну здатність твердого тіла. Для дослідження кінетики утворення фаз складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) використовували термогравіметричний метод аналізу. Цей метод аналізу, тобто метод термічного аналізу, засновано на реєстрації зміни маси зразка в залежності від температури. Експериментально одержувана крива залежності зміни маси від температури (так звана термогравіметрична крива або термограма) дозволяє судити про термостабільність і склад зразка на початковому стані, про термостабільність і склад речовин, що утворюються на проміжних стадіях процесу і про склад залишку, якщо такий є. Цей метод є ефективним в тому випадку, коли зразок виділяє леткі речовини в результаті різних хімічних і фізичних процесів.

Термогравіметричні дослідження шихти проводили на дериватографі МОМ Q-1000 в інтервалі температур 20−975 °C при швидкості нагрівання 5 °C на хвилину, охолодження самочинне, наважка зразків – 200±20 мг.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [6-8]. Як вихідні речовини для синтезу зразків $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) були взяті порошки $BaCO_3$, CuO та оксиди рідкісноземельних елементів. Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого комплексонометричного титрування [9],

вміст Ba^{2+}-іонів гравіметричним методом [9]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 20 годин при температурі 900 °С для розкладу карбонатів з проміжним перетиранням через 5 годин. Наявність карбонатів металів контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 50 годин при температурі 920 °С. Для дослідження процесу утворення фаз складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd) вихідні речовини змішували у стехіометричному співвідношенні, суміш ретельно перетирали в агатовій ступці. Підготовлені зразки піддавалися термогравіметричним дослідженням на дериватографі МОМ Q-1000.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області 1200-1800 $см^{-1}$ в таблетках з KBr.

Рентгенографічні дослідження зразків R124 проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-7 в автоматичному дискретному режимі з кроком сканування 0.1°, $Fe_{K\alpha}$ випромінювання з Mn-фільтром. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної гратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

Результати та їх обговорення

Для обгрунтування температурного режиму синтезу нами були проведені термогравіметричні дослідження шихти складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd). Як приклад на рис.1 представлена термограма шихти, що відповідає фазі $GdBa_2Cu_4O_8$. Вивчення утворення фази $GdBa_2Cu_4O_8$ (Gd124) методом термічного аналізу на дериватографі МОМ показало наявність на дериватограмі три втрати маси. На першій стадії, яка відповідає температурному інтервалу 100−150 °С, відбувається видалення адсорбованої, хімічно незв'язаної та кристалізаційної води. Втрата маси в інтервалі 280-400 °С свідчить про більш вагому втрату H_2O.

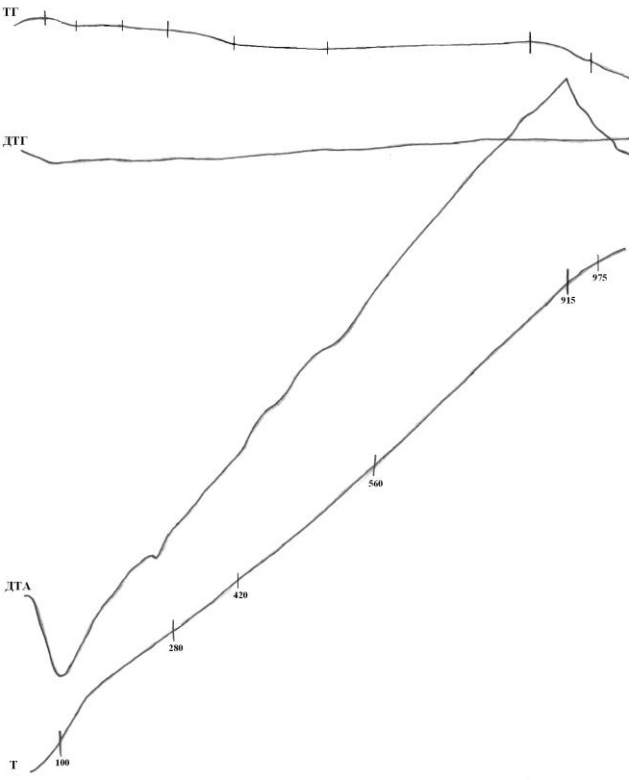

Рис. 1. *Термограма шихти, що відповідає складу фази $GdBa_2Cu_4O_8$*

При температурі 420−550 °С проходить процес часткового розкладу карбонату із виділенням CO_2 в результаті розкладу барій карбонату при його взаємодії з іншими компонентами суміші. Причому, в інтервалі температур 100−400 °С спостерігаються два ендоефекти, один сильний ендоефект при температурі 100 °С, який відповідає виділенню адсорбованої (100 −150 °С) та маленький – відповідає виділенню кристалізаційної води при температурі 280 °С.

Після виділення CO_2 в результаті розкладу барій карбонату видимих змін на термограмі не спостерігається до температури 900 °С.

При подальшому нагріванні починається втрата його маси. При 915 °С спостерігаємо екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук. Ці ефекти спостерігаються при нагріванні всіх досліджуваних реакційних сумішей.

При подальшому нагріванні спостерігається подальша втрата маси, що може бути пов'язано з перитектичним плавленням синтезованої фази $GdBa_2Cu_4O_8$.

Термогравіметричне дослідження синтезу ВТНП шихти, що відповідає складу Gd124 показало, що незначна зміна маси відбувається вже при 100 °С, а більш видима в інтервалі 280−400 °С, що свідчить про більш вагому втрату H_2O. Наступна зміна маси продукту на дериватограмі вже спостерігається при температурі 420 °С і закінчується при 550 °С. Можна зробити висновок, що саме в цей проміжок часу, в результаті розкладу барій карбонату відбулося виділення карбон(IV) оксиду.

Проведені термогравіметричні дослідження шихти зразків складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Gd, Eu) показали, що всі вони мають один і той вигляд. Температури, при яких відбуваються втрати маси для всіх зразків, різні, але природа їх однакова. При нагріванні шихти спостерігається зменшення маси, яке пов'язане як з втратою конституційної води, так і з втратою карбон(IV) оксиду внаслідок взаємодії барій карбонату з оксидами рідкісноземельних металів та купруму. Екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук, на кривих ДТА всіх досліджуваних зразків спостерігається в межах 915-930 °С. Ці ефекти спостерігаються при нагріванні всіх досліджуваних зразків. Таким чином, виходячи з результатів термогравіметричного дослідження для синтезу сполук R124, попередньо нами обрана температура 920 °С.

Рентгенографічні дослідження свідчать, що синтезовані зразки $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Gd, Eu) кераміки, є гомогенними та повністю відповідають фазі 124. За даними рентгенофазового аналізу були розраховані параметри кристалічних ґраток. В табл. 1 наведені значення параметрів елементарної комірки для сполук складу R124.

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки сполук складу $RBa_2Cu_4O_8$
(де R – Y, La, Gd, Eu)

Склад	Параметри кристалічних ґраток			
	a, нм	*b*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3
$YBa_2Cu_4O_8$	0.3832(3)	0.3852(4)	2.710(2)	0.401(9)
$LaBa_2Cu_4O_8$	0.3854(1)	0.3874(2)	2.710(2)	0.402(3)
$EuBa_2Cu_4O_8$	0.3908(2)	0.3891(1)	2.671(2)	0.406(4)
$GdBa_2Cu_4O_8$	0.3908(2)	0.3825(3)	2.716(1)	0.407(4)

Зміна параметрів кристалічної ґратки для даного типу зразків майже не відбувається, вона знаходиться в межах похибки експерименту.

Вимірювання резистивних властивостей показало, що всі однофазні зразки $RBa_2Cu_4O_8$ проявляли властивості високотемпературних надпровідників. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 К спостерігається майже для всіх $RBa_2Cu_4O_8$, критична температура переходу в надпровідний стан $T_c > 90$ К.

Висновки

Твердофазним методом синтезовано керамічні матеріали складу $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd). Рентгенографічні дослідження свідчать, що синтезовані зразки $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Gd, Eu) кераміки, є гомогенними та повністю відповідають фазі 124. Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук $RBa_2Cu_4O_8$ (де R – Y, La, Eu, Gd). Показано, що температури, при яких відбуваються втрати маси для всіх зразків різні, але природа їх однакова. Показано, що при нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається перша втрата маси при температурі від 100 °С до 400 °С, яка відповідає втраті конституційної води, а друга в інтервалі 420−600 °С – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії барій карбонату з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Екзотермічний максимум, який можна було б віднести до ефекту кристалізації сполук, на кривих ДТА всіх досліджуваних зразків спостерігається в межах 915−930 °С. Зміна маси практично закінчується при 930−950 °С.

Визначені параметри кристалічних ґраток матеріалів складу $RBa_2Cu_4O_8$. Зміна параметрів кристалічної ґратки для даного типу зразків майже не відбувається.

Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Проведені дослідження показали, що температура переходу до надпровідного стану при температурі вище 77 К спостерігається майже для всіх $RBa_2Cu_4O_8$, критична температура переходу в надпровідний стан $T_c > 90$ К.

Список використаної літератури

1. Qiu X. G. Vortex melting and decoupling transitions in $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals / X. G. Qiu, V. V. Moshchalkov, Y. Bruyseraeder, J. Karpinski, Y. Segawa // Physica C. − 2000. − P. 1057-1058.
2. Максимов Е. Г. О возможных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости / Е. Г. Максимов, Е. Г. Долгов // УФН. – 2007. – Т. 177. – С. 21-37.
3. Matsui H. Fabrication and characterization of Y124 wires / H. Matsui, H.G. Zheng, S. Tanaka, M. Suzuki, T. Hoshino // Physica C. − 1997. − P. 2565−2566.
4. Bednorz J. G. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Muller // Z. Phys. B. – 1986. – Vol. 64, N 2. – P. 189–193.
5. Неділько С. А. Високотемпературна надпровідність: монографія / С. А. Неділько, О. Г. Дзязько, М. А. Зеленько. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2010. – С. 45–80.
6. Rama Rao G. V. Thermoanalytical investigation of the formation of $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ / G. V. Rama Rao, P. V. Sivaprasad, R. K.Singh Raman, S. Venkadesan, S. L. Mannan, U. V. Varadaraju // Thermochimica Acta. − 1993. – Vol. 230, №15. − P. 207−223.
7. Киселев А. А. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования / А. А. Киселев. – Л.: Машиностроение. – 1990. – Вып. 1. – 686 с.
8. Третьяков Ю. Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1–34.
9. Можаев А. П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А. П. Можаев, В. И. Першин, В. П. Шабатин // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1989. – Т. XXXIV, № 4. – С. 504–508.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло; пер. с франц. – М.: Химия. – 1965. – 972 с.

Одержано редакцією 04.02.2014
Прийнято до публікації 18.02.2014

Аннотация. Шафорост Ю. А., Недилько С. А., Фесич И. В. Синтез и термогравиметрическое исследование соединений на основе $RBa_2Cu_4O_8$. *Твердофазным методом синтезированы керамические материалы состава $RBa_2Cu_4O_8$ (где R – Y, La, Eu, Gd). Проведены термогравиметрические исследования шихты, которая соответствует составу соединений $RBa_2Cu_4O_8$ (где R – Y, La, Eu, Gd). Показано, что температуры, при которых происходят потери массы для всех образцов разные, но природа их одинакова. Показано, что при нагревании шихты для*

всех исследуемых составов наблюдается первая потеря массы при температуре от 100 °С до 400 °С, которая отвечает за потерю конституционной воды, вторая в интервале 420−600 °С – отвечает за выделение углекислого газа в результате взаимодействия барий карбоната с оксидами редкоземельных металлов и меди. Экзотермический максимум, который можно было бы отнести к эффекту кристаллизации соединений, на кривых ДТА всех исследуемых образцов наблюдается в пределах 915−930 °С. Изменение массы практически заканчивается при 930−950°С.

Рентгенографические исследования свидетельствуют, что синтезированные образцы $RBa_2Cu_4O_8$ (где R – Y, La, Gd, Eu) керамики, являются гомогенными и полностью соответствуют фазе 124.

Определены параметры кристаллических решеток материалов состава $RBa_2Cu_4O_8$. Изменение параметров кристаллической решетки для данного типа образцов почти не происходит.

Исследована электропроводность синтезированных образцов. Проведенные исследования показали, что температура перехода к сверхпроводящему состоянию при температуре выше 77 К наблюдается почти для всех $RBa_2Cu_4O_8$, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние Tc > 90 К.

Ключевые слова: *высокотемпературная сверхпроводимость, редкоземельные элементы, критическая температура, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ.*

Summary. Shaforost Yu. A., Nedilko S. A., Fesych I. V. Synthesis and thermogravimetric study of the $RBa_2Cu_4O_8$-based compounds. *The ceramic materials of the following composition $RBa_2Cu_4O_8$ (where R is Y, La, Eu, and Gd) have been synthesized by the solid phase method. The thermogravimetric study of a blend of the following composition $RBa_2Cu_4O_8$ (where R is Y, La, Eu, and Gd) has been performed. It has been shown that temperatures, which cause a loss of mass are different for all the samples despite the same nature of the latter. It has been ascertained that the heating of the blend leads to the first loss of mass, which takes place in the temperature range 100−400°C; this is responsible for the constitutional water loss. The second loss of mass occurs at 420−600°C and leads to carbon dioxide a loss due to reaction of barium carbonate and oxides of rare earth metals and copper. A maximum exothermic peak, which can be ascribed to the effect of crystallization, has been observed on the DTA curves within the temperature range of 915−930°C. The mass change is almost complete at the temperature from 930 up to 950°C.*

X-ray studies suggest that the synthesized ceramic samples of $RBa_2Cu_4O_8$ (where R is Y, La, Eu, and Gd) are homogeneous ones and completely correspond to the phase 124.

The crystal lattice parameters of the $RBa_2Cu_4O_8$-based materials have been determined. The variation of the lattice parameters for this type samples is almost absent.

Electrical conductivity of the synthesized samples has been studied. The obtained results suggest that the superconducting transition temperature above 77 K is observed almost for all the $RBa_2Cu_4O_8$ samples; the superconducting critical temperature (T_c) is higher than 90 K.

Keywords: *high-temperature superconductivity, rare earth elements, critical temperature, thermogravimetry, roentgen phase analysis.*