

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СИСТЕМЫ Y-BA-CU-O

Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л.

ГОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», Тюмень,
e-mail: chemistry@tgasu.ru

Сложный оксид на основе системы Y-Ba-Cu-O получали методом пиролиза ионитов с первоначально сорбированными ионами (Y:Ba:Cu) в заданном соотношении. По данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, установлена последовательность фазообразования в области температур 250–850 °С.

Ключевые слова: сложные оксиды, фазовый состав, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ

Введение. С открытием высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов на основе системы Y–Ba–Cu–O уделяется недостаточное внимание вопросам синтеза. Известно, что свойства образцов зависят от способа получения и чистоты исходных реагентов. Основным методом получения соединения $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ является керамический синтез, т.е. обжиг смеси оксидов иттрия и меди с карбонатом бария. В литературе [5-8] имеются противоречивые сведения по оптимальным условиям синтеза и вопросам фазообразования.

Таким образом, актуальна задача поиска оптимального технологического режима синтеза $YBa_2Cu_3O_{7-8}$. Синтез сложного оксида путем пиролиза ионита с первоначально сорбированными в заданном соотношении ионами представляет собой совокупность разнообразных физико-химических процессов. Последовательный анализ этих процессов открывает путь к пониманию механизма и определению оптимальных условий проведения этого процесса.

В настоящей работе рассмотрена последовательность фазообразования $YBa_2Cu_3O_{7-8}$, полученного пиролизом карбоксильного катионита с сорбированными ионами иттрия, бария и меди.

Эксперимент

Сложный купрат на основе системы получали методом пиролиза ионитов с первоначально сорбированными ионами (Y:Ba:Cu) в заданном соотношении.

Для получения конечного продукта $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ необходимо, чтобы в результате сорбции ионов иттрия, бария и меди на катионите выполнялось мольное соотношение Y:Ba:Cu = 1: 2: 3. Для достижения заданного соотношения ионов был применен метод математического планирования эксперимента. Матрица планирования и полученные уравнения регрессии для ионов при их совместной сорбции представлены в работе [4]. Оптимальные значения концентраций ионов были получены после применения метода крутого восхождения.

Сорбцию ионов проводили на карбоксильном катионите КБ-4п-2 в аммонийной форме из азотнокислых растворов при комнатной температуре, при постоянном перемешивании в течение 5 суток; pH сорбции ~ 6,5–7,4. Концентрации ионов в растворе определяли трилометрическим титрованием [3].

Композиционный материал «ионит-сорбированные ионы» подвергался термообра-

ботке при одном режиме. Полученный материал последовательно нагревали в течение времени: при температуре 110 °С нагревали 2 ч, при 250 °С – 2 ч, при 410 °С – 5 ч, при 600 °С – 3 ч, при 850 °С – 6 ч. Для улучшения свойств сложных оксидов на последней стадии отжига при температуре 850 °С 1 час нагревали в атмосфере кислорода.

Для того чтобы приготовить материал «ионит-сорбированные ионы» к рентгенофазовому анализу, образец тщательно растирали в ступке до пудрообразного состояния. Исследование проводили на дифрактометре «ДРОН-3М» в CuK_α фильтрованном излучении (Ni – фильтр). Градуировку осуществляли по α – кварцу, в качестве эталона использовали растертый монокристаллический кремний. Обработку рентгенограмм проводили по стандартным методикам [1, 2].

Обсуждение результатов

По данным электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, установлена последовательность фазообразования при синтезе сложного оксида в области температур 250–850 °С.

Исследование, проведенное рентгено-электронным методом (РЭМ), показало, что карбоксильный катионит КБ-4п-2 состоит из дисперсных зерен. Зерна плохо состыкованы друг с другом, между отдельными зернами существуют полости. Дисперсность зеренной структуры объясняет кольцевое распределение рефлексов на электронограммах.

После отжига при температуре 250 °С на фоне гало возвышаются отдельные пики, часть таких пиков можно отнести к рефлексам, полученным от плоскостей (002), (013) и (103) фазы $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Кольца на электронограммах сохраняют высокую диффузность. Межплоскостные расстояния, рассчитанные по центрам колец, более подходят фазе $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Исследование, выполненное методом РЭМ, показало, что температурная обработка (250 °С) приводит к исчезновению пор, образец становится компактным.

Термическая обработка образца приводит к возникновению внутри фазы стехиометрического состава ультрадисперсных зародышей новой фазы.

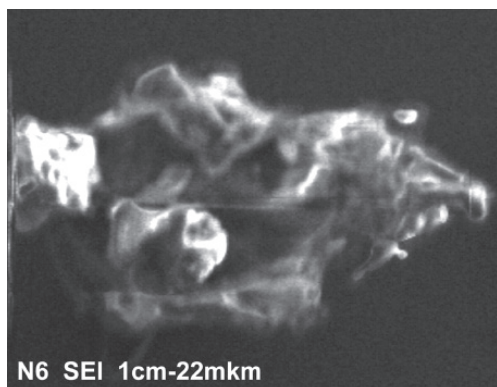
Повышение температуры отжига до 410 °С приводит к появлению новых максимумов на диффрактограмме, что свидетельствует о дальнейшем росте кристаллов и совершенствовании кристаллических решеток фаз, содержащихся в образце. Удаётся идентифицировать рефлекс (002), (003), (012), (013) и (101) орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и фазы $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Анализ электронограмм выявил также наличие фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Усиление диффузности колец на электронограмме связано с увеличением дисперсности зеренной структуры, практически полным исчезновением исходных зерен.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 600 °С вызвало сдвиг положения максимальной интенсивности гало по сравнению с предыдущим образцом в сторону меньших углов, и расширение линий соответствует орторомбической фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Полученные данные можно связать с распадом орторомбической фазы, что приводит к измельчению ее кристаллов, возникновению напряжений при фазовых превращениях. Кольца на электронограммах стали более четкими, что связано с увеличением размера нанозерен. Рассчитанные по ним межплоскостные расстояния выявили сосуществование двух фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Исследование, выполненное методом РЭМ, показало, что вновь появляется дисперсная зеренная структура с диаметром зерен 60–80 нм. Это позволяет считать, что внутри фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ началось зарождение новой фазы.

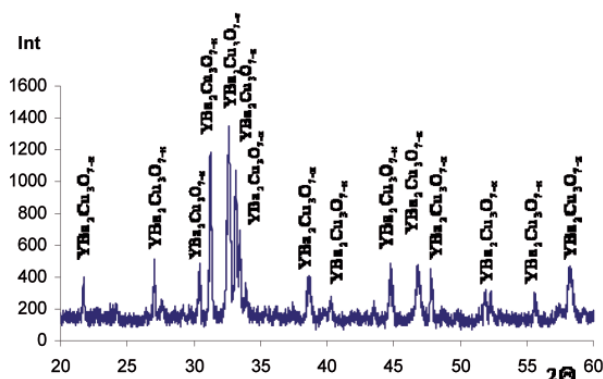
После последнего отжига при температуре 850 °С диффрактограмма содержит совершенные рефлексы орторомбической и тетрагональной фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ соответственно. На электронно-микроскопических снимках (рисунок а) видны ограниченные кристаллы диаметром до 50 нм. В то же время в отдельных областях сохраняется

высокая дисперсность кристаллов – их средний диаметр составляет 20 нм. Рефлексы на электронограммах (рисунок б) с участков с

«крупным» зерном и кольца на электронограммах с участков с мелкодисперсным зерном соответствуют фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.



а



б

Микроструктура (а) и рентгенограмма (2) образца на основе катионитов КБ-4п-2 с сорбированными катионами иттрия, бария и меди при температуре 850°C

Микроструктура (а) и рентгенограмма (2) образца на основе катионитов КБ-4п-2 с сорбированными катионами иттрия, бария и меди при температуре 850°C .

Данные рентгенофазового анализа представлены в таблице.

Изучен процесс образования соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ сорбционным методом. Синтез

практически однофазного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ завершается в течение 18 часов, причем температура отжига снижается по сравнению с другими методами. Особенностью строения этого микрокристаллического продукта является ромбическая кристаллическая структура с выраженным ромбическим искажением.

Результаты РФА после отжига при интеркаляции кислорода

Т отжига, $^\circ\text{C}$	250 $^\circ\text{C}$	410 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	815 $^\circ\text{C}$
Композиционный материал				
Ионит-сорбированные ионы	Появление $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ Следы Y_2O_3 , CuO , BaO	Осн. фаза $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ Следы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	Осн. фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ Появление $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Осн. фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Следы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

Список литературы

1. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Филалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
2. Кертман А.В. Рентгенография / А.В. Кертман, Н.А. Христин, О.В. Андреев. – Тюмень: ТюмГУ, 1993. – 70 с.
3. Пимнева Л.А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария, иттрия в фазе карбоксильным ка-

тионитом КБ-4п-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Фундаментальные исследования. – 2008. – №4. – С. 24–29.

4. Пимнева Л.А. Оптимизация процесса получения купрата иттрия и бария термолитом катионита КБ-4п-2 с использованием метода математического планирования эксперимента / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №1. – С. 21–26.

5. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / под ред. Д.М. Гинзберга. – М.: Мир, 1990. – 543 с.

6. Cava, R.J. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ / R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio et al. // *Physica C*. – 1990. – Vol. 165. – P. 419–433.

7. Jorgensen, J.D. Structural properties of the oxide superconductors: The critical role of defects / J.D. Jorgensen, P. Lightfoot, S. Pei // *Supercond. Sci. Technol.* – 1991. – Vol. 4, № 1/2. – P. 111–118.

8. Jorgensen, J.D. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok // *Phys. Rev. B*. – 1990. – Vol. 41, № 4. – P. 1863-1877.

Рецензенты:

Андреев О.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой неорганической и физической химии ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет», Тюмень;

Жихарева И.Г., д.х.н., профессор кафедры физической химии ГОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», Тюмень.

X-RAY-PHASES INVESTIGATIONS, CHEMICAL COMPAUND OF SYSTEM OF Y–BA–CU–O

Pimneva L.A., Nesterova E.L.

*Tyumen State Architecture – Building University, Tyumen,
e-mail:chemistry@tgasu.ru*

Difficult oxide on the basis of system Y-Ba-Cu-O received a pyrolysis method with originally sorbtioned ions (Y:Ba:Cu) in the set parity. According to electronic microscopy and x-ray structured analysis the sequence phase formation in the field of temperatures 250-850°C is established.

Keywords: difficult oxide, phase structure, electronic microscopy, x-ray-phases analysis