

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ YBCO И СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ИХ ОСНОВЕ

© 2019 г. С. Х. Гаджимагомедов^{1,*}, Д. К. Палчаев¹, Н. А. Палчаев¹,
М. Ю. Пресняков², Р. Н. Ризаханов³

¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ ГИЦ “Центр Келдыша”, Москва, Россия

* E-mail: darkusch@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2018 г.

После доработки 13.05.2018 г.

Принята к публикации 15.05.2018 г.

Приведены результаты исследования структуры, морфологии, плотности и электросопротивления наноструктурированных сверхпроводящих керамик на основе YBCO, изготовленных из нанопорошков, полученных методом сжигания нитрат-органических прекурсоров.

DOI: 10.1134/S0023476119030068

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные высокотемпературные сверхпроводящие материалы на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) широко используются в качестве функциональных материалов в электроэнергетике, высокочастотной электронике, индустрии моторов, генераторов, трансформаторов [1] и других областях техники. Они являются перспективными материалами для фотокатализа [2, 3], а также для мишеней для катодного, в том числе магнетронного [4], распыления и лазерной абляции. В этой связи актуален поиск новых низкоэнергетических технологий получения нанопорошков и нанокерамик с заданными характеристиками на их основе. Наиболее востребованными эксплуатационными характеристиками высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в том числе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, являются критическая температура (T_c), плотность критического тока (j_c) и стабильность индекса кислородной нестехиометрии. Достижение высоких значений этих параметров в настоящее время реализуется путем использования нанотехнологий. Этой проблеме посвящен ряд исследований [5–9]. Отметим, что при наноструктурировании как основной фазы керамики, так и вводимых элементов и соединений наблюдаются возрастание концентрации побочных фаз и неоднозначное изменение основных характеристик (T_c и j_c). Последние повышают различными методами, при этом важно, чтобы матричная структура сохранялась, хотя параметры ячейки могут претерпевать незначительные

изменения. Согласно [5–9] введение в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ наночастиц приводит не только к возникновению дополнительных наноструктурированных фаз (CuO , Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2), но и к повышению плотности тока и температуры начала перехода вплоть до ~100 К. Однако многие работы [10–13], в частности [14, 15], авторы которых предварительно проводили механическое наноструктурирование керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, указывают на то, что основные параметры ВТСП существенно не изменяются и даже заметно снижаются.

Нарушение катионной стехиометрии, в том числе при наноструктурировании, приводит к образованию дополнительных фаз, которые, согласно [16, 17], могут привести к количественному перераспределению сверхпроводящих фаз со значениями $T_c = 82, 85, 86$ и 91 К.

В настоящей работе приведены результаты исследования морфологии, структуры и свойств наноструктурированных сверхпроводящих керамических материалов, полученных из нанопорошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, синтезированных методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [18]. Особенностью метода является возможность варьирования дисперсности нанопорошков непосредственно в процессе синтеза и последующей термообработки, а также плотности создаваемых на их основе керамик. Такой метод позволяет в один этап спекания получать керамику, содержащую преимущественно сверхпроводящую фазу (~90%), оптимально насыщенную кислородом, и около 10% побочных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Разработанный метод получения и термообработки нанопорошков на основе оксидов иттрия, бария и меди [18–22] позволяет создавать наноструктурированные керамические материалы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с заданной плотностью, содержащие преимущественно сверхпроводящую фазу, оптимально насыщенную кислородом. Суть метода заключается в следующем. Нитраты иттрия, бария и меди смешивались в соответствующих мольных долях и растворялись в воде в соотношении материал:вода 0.03:1. В полученный раствор добавлялось “топливо” – глицерин – в количестве 0.5–1.5% от его общей массы. Получившийся раствор выпаривался при непрерывном помешивании и доводился до желеобразного состояния. В конце процесса осадок воспламенялся и горел с образованием аморфного сыпучего прекурсора. Последний подвергался термообработке с выдержкой при температуре 350–915°C в течение 1–20 ч для удаления недогоревшей органики и формирования соответствующего распределения размеров частиц [18].

Методом сжигания водных растворов нитратов соответствующих металлов с глицерином [18] получались порошки с таким распределением частиц по размерам, которое способствовало их хорошему прессованию после соответствующей термообработки и созданию на их основе керамики с заданной плотностью. Оптимальное насыщение кислородом керамики (с пористостью от ~1 до 60%) в процессе спекания (один этап при температуре ~920°C в течение 1 ч) нанопорошков достигается за счет их высокой удельной поверхности.

Путем варьирования количества глицерина в пределах указанного выше интервала была получена керамика с минимальной (~2.5 г/см³) и максимальной, близкой к теоретическому значению (~6.3 г/см³) плотностью [22], причем в один этап спекания. Таким образом, контроль количества глицерина исключает необходимость знаний о распределении частиц по размерам в исходном наноструктурированном порошке, что является существенным при компактировании.

Для оптимизации таких технологических параметров, как температура, время термообработки и спекания, проведены исследования полученных нанопорошков методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ). По результатам этих исследований установлено, что в интервале температур от 450 до 920°C в образцах наблюдается ряд структурных изменений, связанных как с образованием фаз, так и с удалением органических соединений. Для образцов различной плотности установлена оптимальная температура спекания 920°C.

После термообработки в интервале температур 350–915°C, с выдержкой при этих температурах в течение 1–20 ч, порошки прессовались под давлением 50–200 МПа и спекались при 920°C в течение 0.5–5 ч [18–22].

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре PANanalytical “Empyrean series 2” (CuK α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; данные обрабатывались с помощью программного обеспечения HighScore Plus). Морфология образцов изучалась в ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша” на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG с детектором ETD и в НИЦ “Курчатовский институт” на ПЭМ “Titan 80-300”. Исследования ДСК проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204 F1 Phoenix. Электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом на автоматизированной установке с использованием цифрового мультиметра Keithley 2002. Контакты к образцам создавались с помощью серебряной пасты марки “SP-40 plus”. Температура измерялась медь-константановой термопарой (тип T).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере двух керамических образцов, полученных из одного и того же исходного нанопорошка указанным выше способом (с заданным количеством топлива (глицерина)), продемонстрирована возможность изменения их свойств в зависимости от термообработки порошка. Для первого образца порошок предварительно прокаливался при 350°C в течение 1 ч, для второго – при 910°C в течение 20 ч. После брикетирования оба образца нагревались на воздухе до 920°C со скоростью ~1°C/мин и спекались при этой температуре в течение 1 ч. Охлаждение проводилось со скоростью ~4°C/мин до 450°C, далее при этой температуре образцы насыщались кислородом в течение 5 ч. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания в спирте, для первого образца составляла 3.0 г/см³, для второго – 5.72 г/см³.

Результаты исследования структуры двух образцов показывают наличие в них сверхпроводящей орторомбической фазы (пр. гр. *Pmmm*) с индексом при кислороде 6.9 и небольшого количества обычно сопутствующих фаз Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$, CuO (рис. 1). Со временем и ростом температуры обработки порошка разрешение рефлексов [013], [103] повышается и их положение сопоставляется с данными карты 98-004-1646 из базы данных PAN-ICSD. Смещения этих пиков (левая вставка на рис. 1) в сторону меньших значений угла (относительно данных карты 98-004-1646) для неплотной и плотной керамик состав-

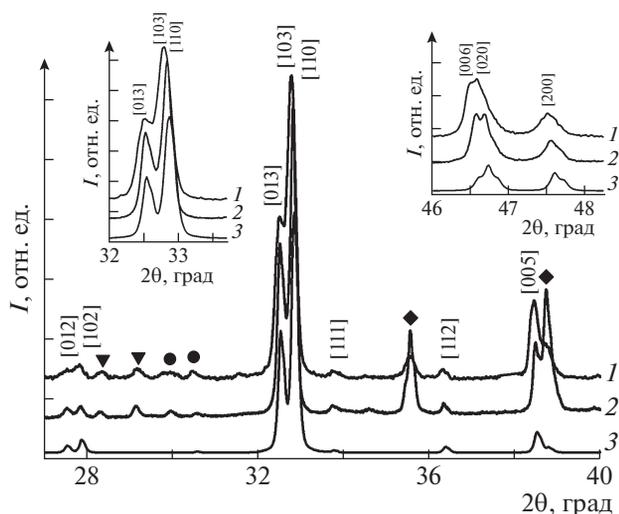


Рис. 1. Дифрактограммы образцов неплотной (1) и плотной (2) YBCO-керамик; 3 – данные карты 98-004-1646 для пр. гр. $Pm3m$. Фазы: ∇ – $BaCuO_2$, \bullet – Y_2BaCuO_5 , \blacklozenge – CuO . Левая и правая вставки – фрагменты из интервалов углов 32° – 33.5° и 46° – 48° соответственно.

ляют: для [013] – 0.041° (а) и 0.015° (б); для [103] – 0.065° (а) и 0.013° (б) соответственно.

Аналогичное смещение пиков в область меньших значений углов наблюдается для рефлексов, ответственных за содержание кислорода: для [006] – 0.157° (а), 0.046° (б); для [020] – 0.20° (а), 0.05° (б); для [200] – 0.110° (а), 0.006° (б) (правая вставка на рис. 1). Изменения параметров решетки незначительны: $a - 0.2$, $b - 0.08$, $c - 0.008\%$, т.е. степень орторомбичности – $(a - b)/(a + b)$ и индекс по кислороду (~ 6.9) меняются не существенно. Рассчитанный средний размер кристаллитов для неплотной и плотной керамик составил ~ 53 и 65 нм соответственно.

Исследования морфологии (рис. 2) показывают, что зерна, образующие каркас обеих керамик, имеют сходную форму и размеры порядка микрон, несмотря на существенные различия как по температурным, так и временным параметрам. На поверхности зерен наблюдаются равномерно распределенные вкрапления побочных фаз.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3) установлено наличие наноразмерных дефектов в кристаллической структуре зерен YBCO, которые образуются в результате топологического перехода от агломерата наночастиц (в исходном порошке) к кристаллическому зерну с соответствующими дефектами после прессования и спекания керамики. Эти дефекты представляют собой искажения кристаллической решетки на атомарном уровне.

На рис. 4 приведены результаты исследования электросопротивления двух образцов керамик

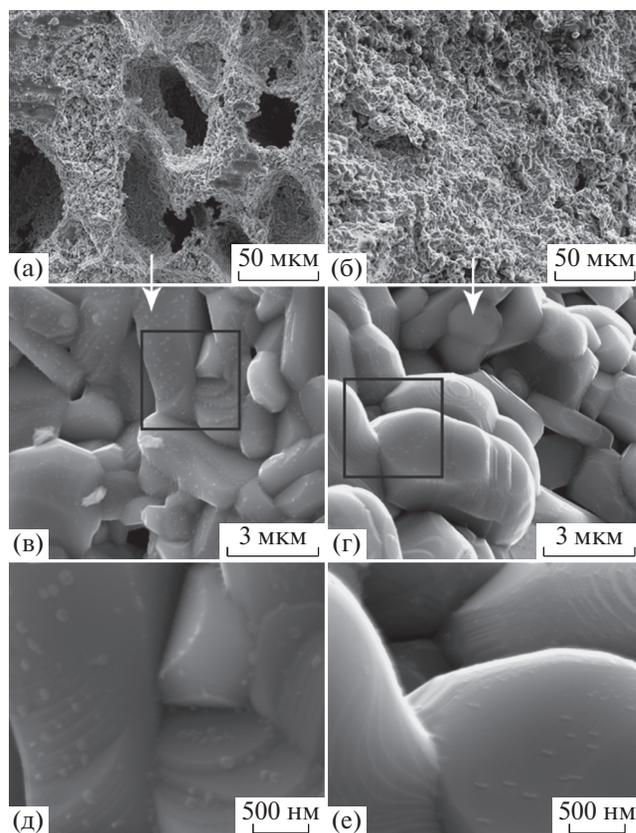


Рис. 2. Морфология образцов неплотной (а), (в), (д) и плотной (б), (г), (е) керамик при низкой и высокой степени разрешения.

YBCO. Переход в сверхпроводящее состояние для неплотного образца наблюдается в интервале температур 96.6 – 85 К, а у плотного образца – в области 96.0 – 88.5 К. Как видно, абсолютные значения электросопротивления первого образца почти на порядок выше, что указывает не только на высокую пористость этого материала, но и на меньшую степень рекристаллизации исходного порошка в процессе его термообработки. Сверхпроводящий переход у этой керамики более растянутый. У обоих образцов (вставка на рис. 4) наблюдается металлический ход температурной зависимости электросопротивления. Температурный коэффициент сопротивления в интервале 300 – 100 К для неплотного образца составляет $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а для плотного он меньше в ~ 2 раза. Такие же различия для плотной и неплотной керамики наблюдались [22] при другом содержании глицерина в вводных растворах при получении исходного порошка. Принято считать, что T_c для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ составляет около 92 К. Однако, как отмечено выше, это значение в зависимости от технологических особенностей может быть больше [7–9, 14], как и для наших образцов. Более того, установлено повышение температуры начала

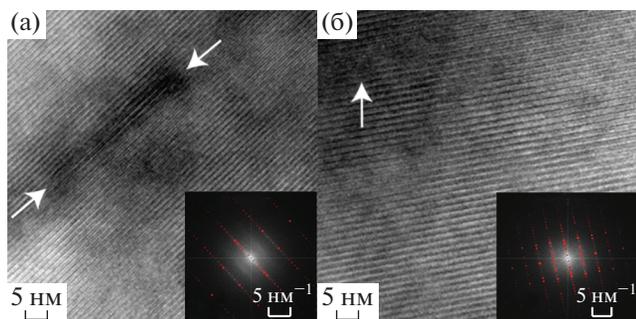


Рис. 3. Морфология с большим разрешением YBCO неплотной (а) и плотной (б) керамик. Стрелками указаны области наибольшего искажения структуры. На вставках приведены фрагменты электронограмм.

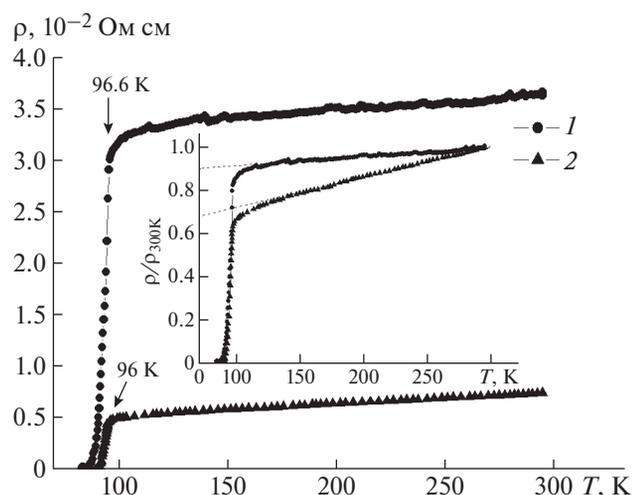


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводностей образцов YBCO-керамик: 1 – неплотной, 2 – плотной. На вставке – данные, отнесенные к значению сопротивления при 300 К.

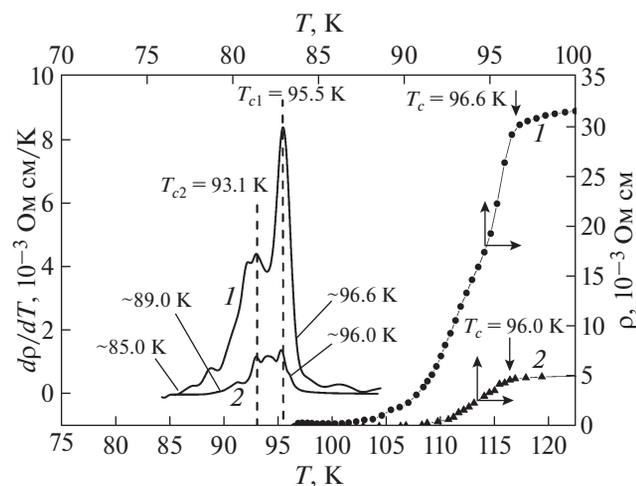


Рис. 5. Зависимости dp/dT YBCO-керамик (обозначения соответствуют рис. 4).

перехода в сверхпроводящее состояние $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ до 103 и 107 К при добавках наночастиц $BaTiO_3$ [7] и $BaHfO_3$ [8] соответственно.

Для уточнения средних значений T_c экспериментальные данные для неплотной и плотной керамик представлены в координатах $dp/dT - T$ (рис. 5). Согласно расположению наиболее интенсивного пика среднее значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние для двух образцов составляет ~ 95.5 К. Присутствие остальных пиков на этой зависимости связано с наличием в исследуемых образцах фаз $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различными индексами по кислороду и, как следствие, разбросом значений T_c . Появление таких фаз, видимо, вызвано выпадением побочных наноструктурированных фаз иной стехиометрии [1–3, 6–9, 11–15] и нарушением катионного состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, что, как известно [16, 17], приводит к количественному перераспределению сверхпроводящих фаз с различными T_c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод сжигания нитрат-органических прекурсоров позволяет получать наноструктурированные сверхпроводящие керамики на основе YBCO с заданной плотностью и абсолютными значениями электросопротивления в нормальном состоянии за один этап спекания из определенным образом термообработанных порошков.

Исследования образцов методами ДСК, XRD, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показали, что они преимущественно содержат сверхпроводящую фазу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с индексом при кислороде 6.9 и незначительное количество наноструктурированных побочных фаз CuO и $BaCuO_2$, а также нанодфекты непосредственно в материнских зернах. Размер зерен в исследованных керамиках практически не зависит от технологических условий их получения. Наличие наноструктурированных сопутствующих фаз и дефектов может способствовать повышению критического тока. Температура начала сверхпроводящего перехода для неплотной и плотной керамик ~ 96 К, растянутость перехода для полученных неплотных образцов больше на 4 К.

Работа выполнена при частичной поддержке гос. задания № 3.5982.2017/8.9 и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00092a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duarte E.A., Rudawski N.G., Quintero P.A. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2015. V. 28. P. 015006.

2. *Shen Zhenjiang, Hu Yongming, Fei Linfeng et al.* // J. Nanomaterials. 2015. Article ID 589426.
3. *Yue Zhang, Lei Zhang, Jiguang Deng et al.* // Catal. Lett. 2010. V. 135. P. 126.
4. *Гамматаев С.Л., Хашафа А.Х.Д., Палчаев Д.К. и др.* // Вестн. ДГУ. 2015. Т. 30. Вып. 6. С. 14.
5. *Moutalbi N., M'chirgui A., Noudem J.G.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2011. V. 24. P. 365.
6. *Rejith P.P., Vidya S., Vipinlal et al.* // Phys. Status Solidi. B. 2014. V. 251. № 4. P. 809.
7. *Rejith P.P., Vidya S., Thomas J.K.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2015. V. 73. P. 012146.
8. *Rejith P.P., Vidya S., Thomas J.K. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. V. 25. P. 1817.
9. *Gorur O., Yildirim G., Altintas S.P. et al.* // J. Mater Sci.: Mater Electron. 2013. V. 24. P. 1842.
10. *Raju M.S.P., Kumar D.N., Naik P.K.S. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. V. 27. P. 2277.
11. *Turkoz M.B., Nezir S., Terzioglu C. et al.* // J. Mater Sci.: Mater Electron. 2013. V. 24. P. 896.
12. *Abd-Ghani S.N., Wye H.K., Ing K. et al.* // J. Adv. Mater. Res. 2014. V. 895. P. 105.
13. *Sahoo M., Behera D.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. V. 27. № 1. P. 83.
14. *Hamrita A., Ben Azzouz F., Dachraoui W. et al.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2013. V. 26. P. 879.
15. *Hannachi E., Slimani Y., Ben Salem M.K. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 159. P. 185.
16. *Klinkova L.A., Nikolaichik V.I.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2014. V. 78. № 8. P. 751.
17. *Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В. и др.* // Журн. неорганич. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1278.
18. *Шабанов Н.С., Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К. и др.* // Патент RU № 2601073, 02.06.2016, Бюл. № от 27.10.2016.
19. *Gadzhimagomedov S.Kh., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh. et al.* // Technical Phys. Lett. 2016. V. 42. № 1. P. 4.
20. *Gadzhimagomedov S.Kh., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh. et al.* // Order, Disorder and Properties of Oxides, 18-th International meeting, Moscow–Rostov-on-Don–Yuzhny, Russia, 2015. P. 92.
21. *Гаджимагомедов С.Х., Шабанов Н.С., Палчаев Н.А.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. № 9–10. С. 1.
22. *Palchaev D.K., Murlieva Zh.Kh., Rabadanov M.H. et al.* // J. Physics: Conference Series. 2016. V. 747. P. 012040.