

Изследвания върху състави за получаване на свръхпроводими материали от системата Y-Ba-Cu-O

Росица Райкова, Пламен Пашев, Янчо Христов, Богдан Богданов, Петър Иванов

Investigations on the preparation of compositions for the superconducting materials of the system Y-Ba-Cu-O: Superconducting $Y_xBa_yCu_zO_w$ ceramics powders have been prepared by Sol-Gel methods using a modified citrate precursor process. The influences of the conditions of preparation of oxide powder compound on structural and superconducting properties have been investigated by IR and DTA. The citrate process affords the possibility of synthesis of high quality oxide powders.

Key words: Superconducting materials, Y-Ba-Cu-O.

ВЪВЕДЕНИЕ

Свръхпроводимостта като явление е открита от холандския физик Хейке Камерлинг Онес през 1911 г. при изследване електрическото съпротивление на живака в областта на свръхпроводимите температури. Явлението се състои в „изчезването“ на електрическото съпротивление под определена критична температура (T_c). При охлаждане на живака до температура 4 К неговото електрическо съпротивление „пада“ до величина, която не се поддава на измерване. Важно е да се отбележи, че съпротивлението не изчезва постепенно, а скокообразно – нещо нетипично за металите [1].

Днес са известни 23 чисти метала, които притежават свойството да преминават при различни температури в свръхпроводимо състояние: Al; Ti; V; Zn; Ga; Zr; Nb; Te; Ru; Cd; In; Sn; La; Hf; Ta; Re; Os; Hg; Tl; Pb; Bi; Th и U.

В края на 1986 г. Беднорц и Мюлер установяват в керамика на основата на La-Ba-Cu-O свръхпроводящи свойства при температура на прехода $T = 35$ K. След многобройни експерименти най-важна стъпка е направена с откриването на керамика на база Y-Ba-Cu-O с $T_c = 90$ K.

В средата на 1987 г. е разработена керамика на основата на Y- съединения, която преминава напълно в свръхпроводимо състояние в течен азот [2].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Разработени са състави, осигуряващи получаването на наноразмерни оксидни шихти за свръхпроводима керамика от система Y-Ba-Cu-O, а именно Y112; Y447; Y658; Y411 и Y223, като за получаването им е използван зол-гел метод.

Зол-гелните методи се развиват особено интензивно като позволяват да се регулира размера на частиците и осигуряват хомогенно смесване на компонентите. При тези технологии отсъства запрашаване и могат да се използват разнообразни изходни суровини [3].

Схемата на зол-гелната технология има следният вид:

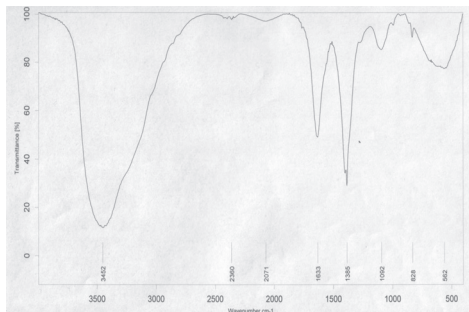
изходни съединения → хомогенен разтвор → зол → гел → оксид

Излиза се от обикновени разтвори, преминава се през золен разтвор, който при подходящи условия гелира и след термообработка се получават наноразмерни оксидни шихти. Прахообразните шихти са различно оцветени в зависимост от температурата, при която са обработени. Светло-зелен при 750 °C, зелен при 850 °C, тъмно зелен при 900 °C и черен при 1000 °C. [4-6]

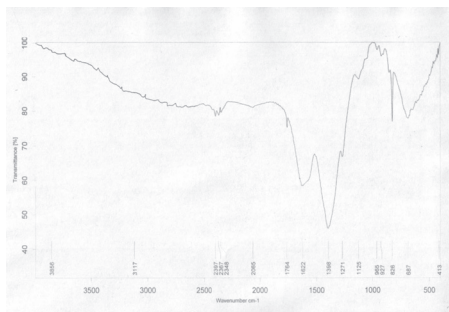
Принцип на работа: на аналитична везна са изтеглени необходимите стехиометрично изчислени количества от Y_2O_3 ; $BaCO_3$ и CuO ч.з.а. на фирма Fluka, които са превърнати в нитрати чрез използването на 65% HNO_3 . Към разтвора, който представлява бистра синя течност се прибавя лимонена киселина, предварително разтворена в малко количество вода, която действа като комплексообразувател. За неутрализирането на разтвора до $pH=6$ се използва 25% р-р на амоняк. Полученият

синьо-зелен гел се суши при температура 80 °C за отстраняване на остатъчното количество вода. При последващо наляване на гела при температура 150-200 °C, той набъбва и съда се изпълва с пяна, състояща се от много фини и хомогенни люспи, които много лесно преминават в прахообразно състояние. Наляването продължава при температура 530 °C за 2h и при температура 900 °C за 15 min. Получените прахове са силно хигроскопични и оставени на обикновени атмосферни условия те лесно овлажняват.

Изучени са ИЧ спектрите на отделните проби при различни температури: 100, 130, 530 и 900 °C. Спектърът на проба термообработена при температура 100 °C представен на фигура 1, показва пик на 3452 cm⁻¹, който съответства на остатъчна вода. Наблюдава се пик на 1385 cm⁻¹, който е характерен за нитратната връзка N–O, като нитрати се наблюдават и при 828 cm⁻¹. Ясно изразен пик се наблюдава при 1633 cm⁻¹, който отговаря за наличието на карбоксилни групи –COOH.

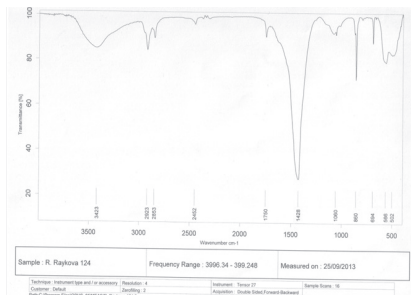


Фиг.1 IR спектър на проба Y211 изсушена при 100 °C/4h

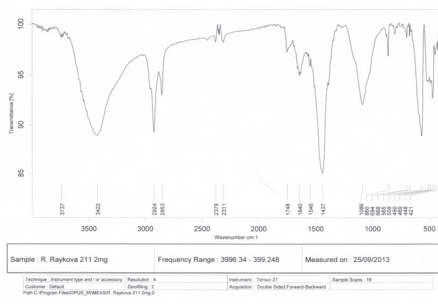


Фиг.2 IR спектър на проба Y211 изсушена при 130 °C / 5h

Спектърът на проба, термообработвана при 130 °C/5h, представен на фигура 2, показва пикове на следните групи C=O (1640 cm⁻¹), C-O (1580 cm⁻¹) и C-O за CO₃²⁻ (1410 и 850 cm⁻¹).

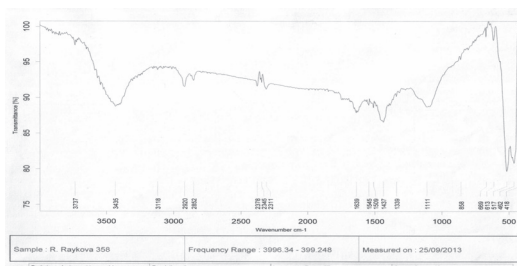


Фиг.3 IR спектър на проба Y112 навалена при 530 °C/2h



Фиг.4 IR спектър на проба Y211 навалена при 530 °C/2h

Фигури 3 и 4 показват ИЧ спектри на проби термообработени при 530 °C. Ясно изразени пикове се наблюдават при 1428 и 860 cm⁻¹, характерни за наличието на карбонати, което показва, че металните карбоксилати и нитрати са превърнати в карбонати след наляване на пробите при 530 °C за 2 h.



Фиг.5 IR спектър на проба Y658 накалена при 900 °C/15 min.

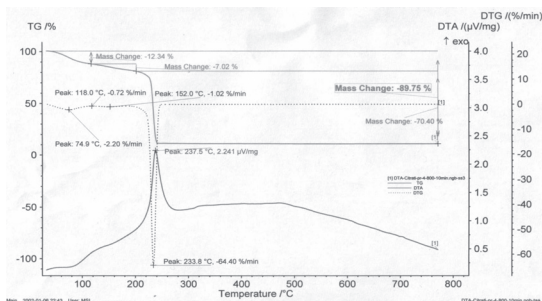
Фиг. 5 илюстрира пълното разпадане на карбонатите до оксиди, постигнато посредством наляване на пробите при 900 °C.

В табл.1 са представени спектрите на чисти оксиди и съпоставяйки ги с тези получени от фиг.5 потвърждават казаното по-горе.

Таблица 1. Характерни пикове на чистите съединения

№	см ⁻¹	Съединение	см ⁻¹	Съединение	см ⁻¹	Съединение
1	413	Y ₂ O ₃	694	BaO	534	CuO
2	440	Y ₂ O ₃	857	BaO	579	CuO
3	465	Y ₂ O ₃	1060	BaO	857	CuO
4	562	Y ₂ O ₃	1454	BaO	1452	CuO
5	2853	Y ₂ O ₃	1753	BaO	2852	CuO
6	2922	Y ₂ O ₃	2452	BaO	2921	CuO

Направен е ДТА анализ, отчитащ изменението на цитратния прекурсор при покачване на температурата. Избраните условия за провеждане на анализа са: температура 800 °C; при покачване на температурата с 10 K/ min и среда в която се провежда анализа: въздух. Фигура 6 показва ДТА и ДТГ криви на прекурсора на системата Y-Ba-Cu-O. Разлагане на прекурсора се наблюдава при 237,5 °C с ясно изразен пик. Последващата загуба на маса се отчита при температура 500-800 °C, дължаща се на частично разлагане на формиралите се карбонати.



Фиг.6 ДТА анализ на проба Y211

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена е възможността за получаване на оксидни шихти за свръхпроводими керамики от системата Y-Ba-Cu-O, чрез зол-гел метод с прекурсор лимонена киселина.

Проследено е термичното разлагане на метално-органичния прекурсор чрез ДТА и е установено, че цитратният комплекс се разлага при температура 237,5 °С до формиране на карбонати. С покачване на температурата се наблюдава загуба на маса в резултат на неговата деструкция до карбонат, който в последствие се разлага до оксид при температура 850-900 °С.

ИЧ спектрите на проби термообработвани при различни температури показват наличието на нитрати и карбоксилни групи при термообработка на 130 °С; превръщането на COO⁻ групи в карбонати за проби термично третирани при 530 °С и карбонати в оксиди при 900 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бушев М. – Сто години свръхпроводимост, 4/2011 Сп. Светът на Физиката.
- [2] Bednorz, Y.G., K.A. Muller, Zscht. Phys., 1986, 4, 189.
- [3] Герасимов Е. и колектив – Технология на керамичните изделия и материали, 2003, ИК "Саварсвати".
- [4] Геращенко, Г.В. – ВИНТИ, Итоги науки и техники, серия Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, том 1, Москва, 1988, 6-17.
- [5] Woodhead, J.L., D.L. Segal – Materials and Design, 1984, №5, 212-214.
- [6] Bernier, J.C. – Powder Met.Int., 1986, №3, 164-168.

За контакти:

Маг. инж. Росица Райкова, Катедра "Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите", Университет "Проф. д-р Асен Златаров", тел.: 0888 13 75 83, e-mail: rossi_sat@abv.bg

Докладът е рецензиран