

ИЧ спектроскопия на шихти от системата Bi-Sr-Ca-Cu-O

Теодора Райчева, Янчо Христов, Пламен Пашев, Богдан Богданов

IR spectra of the batches of BSCCO system : Superconducting batches of the Bi-2223 phase are prepared, by sol-gel method, with different compositions, to study the effect of Ce addition on the properties of the system. The nominal compositions are $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(2-x)}\text{Cu}_3\text{O}_y$, where $x=0.1, 0.3$ and 0.5 . The batches are calcinated by heat treatment on different temperatures and characterized by infrared spectroscopy (IR).

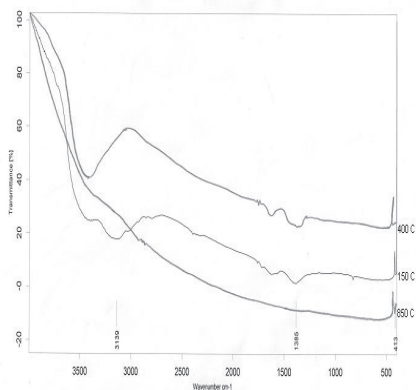
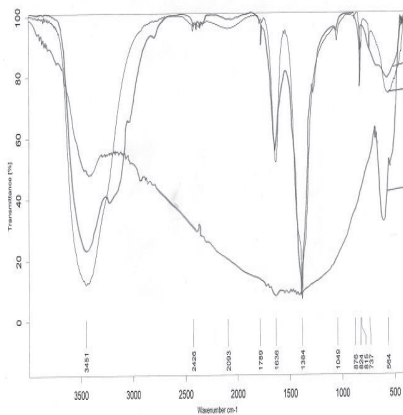
Key words: infrared spectroscopy, superconductor, addition, bismuth, cerium

ВЪВЕДЕНИЕ

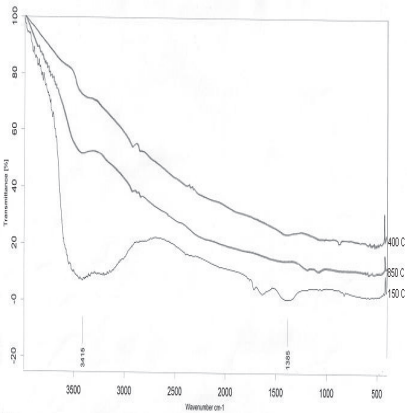
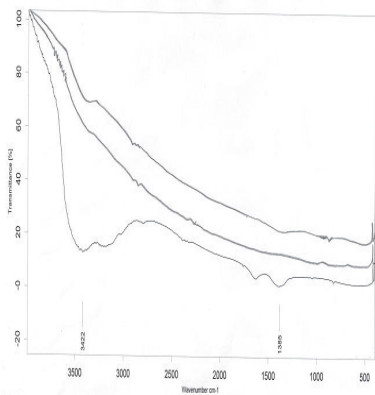
С откриване явлението свръхпроводимост и синтезиране на високотемпературни свръхпроводници са направени много изследвания относно свойствата на тези материали [1,2]. Свръхпроводниците на база бисмут притежават три различни чисти кристални фази Bi-2201, Bi-2212 и Bi-2223. Фазата 2223 винаги е представлявала голям интерес, поради изключително високата си критична температура (T_c) – 110K [1-4]. За да се оптимизират свойствата на бисмутовата система (структурни, електрични, физични, механични, свръхпроводими), към нея са внасяни различни добавки [3]. В много случаи, се добавят редкоземни елементи, които не само оптимизират условията за синтез на свръхпроводимата система, но и съдействат за подобряване на основните свойства [5,6]. Добавката церий повишава плътността на тока на Bi-2223, също така оказва положително влияние върху критичната температура и активиращата енергия на синтез на високотемпературната фаза [7]. Спектралните методи за анализ, като инфрачервена и Раманова спектроскопия, са широко разпространени и използвани методи за анализ на свръхпроводими керамични материали [8-10].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Чрез зол-гел метод са синтезирани шихти, за получаване на свръхпроводими керамични материали, от системата Bi-Sr-Ca-Cu-O, с основна кристална фаза Bi-2223. Синтезирани са няколко състава от системата $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(2-x)}\text{Cu}_3\text{O}_y$, с използване на добавка от Ce в количества, съответно $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$. Изходните суровини са $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich, 98%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, puriss. p.a. 99%) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, puriss. p.a. 99%). По отделно се приготвят, водни разтвори на изходните суровини, чрез добавяне на минимално количество дестилирана вода към всеки нитрат до пълното му разтваряне. Тъй като $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ се разтваря трудно, към неговия разтвор се добавят и няколко капки азотна киселина, след което получените бистри нитратни разтвори се смесват, образува се прозрачен син разтвор, към който се добавя прекурсор лимонена киселина. За повишаване на pH до 6-7, и формиране на гел, се използва амоняк, който се добавя на капки към разтвора, при температура 80°C при интензивно разбъркване. Образуваният гел се суши при температура 150°C, след което се термообработва при различни температури, 400°C за 2 часа и 850°C за 4 часа, до получаване на тъмнокафяв до черен, финнодисперсен, прахообразен материал. Шихтите са охарактеризирани чрез инфрачервена спектроскопия.



Фиг. 1 ИЧ спектри на $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Фиг. 2 ИЧ спектри на $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$



Фиг. 3 ИЧ сп. на $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$ Фиг.4 ИЧ сп. на $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$

Според разположението на характеристичните ивици, спектрите могат да бъдат условно разделени на три зони: $3500\text{-}2700\text{cm}^{-1}$, $1800\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ и $900\text{-}400\text{cm}^{-1}$. Както ясно се вижда, всички спектри, съдържащи церий, са много близки. Това се дължи на изключително малката разлика в изходните състави на различните шихти. На всички спектри се наблюдават характерни пикове на различни функционални групи, като $-\text{NO}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}_2$. Спектрите на шихти с и без съдържание на Се показват пик около 3400cm^{-1} , съответстващ на остатъчна вода, като при температури на обработка 150 и 400°C , пикът е ясно изразен, докато за шихти термообработени при 850°C може да се каже, че такъв отсъства.

Таблица 1. Характерни ИЧ ивици на чистите съединения

Bi_2O_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	CaCO_3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
1384cm^{-1}	1385cm^{-1}	1457cm^{-1}	1730cm^{-1}
497cm^{-1}	736cm^{-1}	$873\text{cm}^{-1}, 855\text{cm}^{-1}$	640cm^{-1}
		713cm^{-1}	

В таблица 1 са представени характеристичните ивици, в обратни сантиметри, на чисти оксиди, нитрати и карбонати, на база на които е установено, че проби изсушени на 150°C проявяват пик при 1385 cm^{-1} , характерен за наличието на нитрати. При последваща термообработка, пикове отговарящи на N-O връзката не се наблюдават. На фиг. 1 (шихти не съдържащи добавка Се), на спектър представящ проби при 150°C , се наблюдава пик- 1636cm^{-1} , който отговаря за наличието на карбоксилна група $-\text{COOH}$. Фигури 1,3 и 4, на спектрите съответстващи на термообработка при 400°C , съдържат пик при 876cm^{-1} , който е характерен за наличие на карбонати, което потвърждава, че в следствие повишаване температурата на термообработка нитратите са се превърнали в карбонати. За накалените при 850°C шихти се наблюдава пик на 876cm^{-1} , отговарящ за наличието на оксиди, което доказва пълното разпадане на карбонатите, в резултат от термообработката при високи температури.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са шихти за получаване на свръхпроводими керамични материали от системата BSCCO, с основна кристална фаза Bi-2223, с и без добавка от Се. Чрез инфрачервена спектроскопия е проследено влиянието на добавката и температурата на термообработка върху промените в системата. Изучени са спектрите при различно съдържание на церий и при различни температури на термообработка и е установено, че влиянието на добавката от Се, върху свойствата на системата Bi-Sr-Ca-Cu-O, не може да бъде проследено от инфрачервените спектри, но по отношение на различните температури на термообработка се наблюдават пикове, характерни за нитрати, цитрати, карбонати и оксиди, което е в следствие от накаляването на пробите при различни температури и прехода нитрат-цитрат-карбонат-оксид.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rouessac V., J. Wang, J. Provost, G. Desgardin, J. Mater., Rapid synthesis of the Bi(Pb)-2223 110K superconductor by the EDTA sol-gel method, Sci. 31 ,1996, 3387.
- [2] Ghahfarokhi S., M.Z. Shoushtari, Structural and physical properties of Cd doped BiPbSrCaCuO superconductor, Physica B 405 ,2010, 4643–4649
- [3] Vacquier G., H. Nadifi, High-Tc superconductor oxide/oxide composite materials, France, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2000, 2, 676-683
- [4] Green S.M., C. Jiang, Y. Mei, H.L. Luo, C. Politis, Zero resistance in the BiPbSrCaCuO system, Phys. Rev. B 38 ,1988, 5016
- [5] Tarascon J.M., P. Barboux, G.W. Hull, R. Ramesh, L.H. Greene, M. Giroud, M.S. Hedge, W.R. McKinnon, Bismuth cuprate high Tc superconductors, Phys. Rev. B 39 ,1989, 4316
- [6] Awana V., S.K. Agrawal, R. Ray, S. Gupta, A.V. Narlikar, Superconductivity and resistivity studies in BiSrCaMCuO, Physica C 191, 1992, 43.
- [7] Bal S., M. Dogruer, G. Yildirim, et al, Role of cerium addition on structural and superconducting properties of Bi system, 25, 2012, 847-856
- [8] Abrashev M., V.N. Popov, C. Thomsen, J. Phys, Skeletal infrared spectra and structural properties of La cuprate powders, Condens. Matter 10 7, 1998, 1643.

[9] Long J.M., T.R. Finlayson, T.P. Mernagh, Supercond. Measuring oxygen stoichiometry in by micro-Raman spectroscopy, Sci. Technol. 11, 1998, 1137.

[10] Feile R., Lattice vibrations in high T_c superconductors, Physica C 159 ,1989, 1.

За контакти:

Маг. инж. Теодора Райчева, Катедра “Технология на водата неорганичните вещества и силикати”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, тел.: 0898870962, e-mail: t.raicheva88@gmail.com

Докладът е рецензиран