

3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Materials Res. -2002. -5, № 1. -P. 57—62.
4. Glass A.M. // J. Appl. Phys. -1969. -40. -P. 4699—4716.
5. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // Phys. Rev. B. -1989. -40. -P. 11902—11908.
6. Tribotte B. Haussonne J.M. Desgardin G. // J. Eur. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 1105—1109.

7. Takahasi J., Nishiwaki S., Kodiara K. // J. Jpn. Appl. Phys. -1994. -33. -P. 5477—5481.
8. Fang T.T., Chen E., Lee W.J. // J. Eur. Ceram. Soc. -2000. -20. -P. 527—530.
9. Woike T., Petricek V., Dusek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -B59. -P. 28—35.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2008

УДК 546. 65' 56' 431

**С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько, Ю.А. Шафорост**

### **ФАЗОУТВОРЕННЯ ВТНП-СПОЛУК СКЛАДУ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$**

Досліджено процеси синтезу ВТНП-матеріалів на основі  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd, Ho}$ ). Встановлено, що утворення сполук  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при твердофазному методі синтезу відбувається ступінчато, з проміжними фазами. Фаза  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  виникає в реакційній суміші вже через годину прокалювання на повітрі при  $900^\circ\text{C}$ . Максимальна кількість кінцевого продукту досягається приблизно за 20—30 год термообробки.

Вивчення високотемпературних оксидних надпровідників (ВТНП) є однією з перспективних областей для створення нових матеріалів. На основі оксидних ВТНП-матеріалів ведеться розробка магнітометрів, радіометрів, мікрохвильових резонаторів і т.д. Одним із важливих напрямків дослідження високотемпературної надпровідності є вивчення фізико-хімічних властивостей ВТНП, а також взаємозв'язки хімічного складу з електрофізичними і магнітними властивостями [1]. Отримані результати таких досліджень є базовими як при розробці технології одержання матеріалів, так і при фізичному моделюванні явищ надпровідності оксидних ВТНП, оскільки особливістю оксидних ВТНП є надзвичайно сильний взаємозв'язок кисневої стехіометрії, структури і електрофізичних властивостей [2].

Для розробки методів синтезу високотемпературних надпровідників на основі  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  науковий і практичний інтерес представляють відомості про процеси фазоутворення, розвитку взаємодії при синтезі сполук у системі  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—BaCO}_3\text{—CuO}$ . Літературні джерела [3] свідчать, що утворення фази  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  при твердофазному синтезі протікає ступінчато, з проміжними фазами. Саме багатофазність такої системи є однією із причин труднощів, що виникають при одержанні

однофазного продукту складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ .

В роботі досліджено зміну фазового складу, властивості та структуру ВТНП-матеріалів на основі  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ , де  $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd, Ho}$ . Для синтезу оксидних ВТНП використовувались такі матеріали: оксиди рідкісноземельних елементів —  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , барій карбонат  $\text{BaCO}_3$  та купрум (II) оксид  $\text{CuO}$ . Усі вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компонента методами хімічного аналізу: рідкісноземельні метали визначали методом трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором кисленовим оранжевим [4],  $\text{Ba}^{2+}$  — ваговим методом [4], мідь — методом трилонометричного титрування в аміачному середовищі з мурексидом [5].

Зразки ВТНП складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  одержували методом керамічного синтезу [6], який включає операції змішування компонентів, термічну обробку суміші, формування і спікання. Головним етапом синтезу ВТНП-матеріалів є прожарювання кераміки при відповідних умовах (температура, склад атмосфери, час), при яких відбувається утворення фази 123.

Рентгенографічні дослідження зразків  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Ho}$ ) проведено на дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному

© С.А. Неділько, О.Г. Зенькович, М.А. Зеленько, Ю.А. Шафорост, 2009

режимі з шагом сканування  $0.1^\circ$ ,  $\text{FeK}_\alpha$ -випромінювання з  $\text{Mn}$ -фільтром. Для одержання дифрактограми з виразними вузькими лініями зразок для зйомки готували нанесенням на тонкий клейкий шар невеликої кількості дрібнодисперсного порошку. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сгладжування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів. Обробка результатів фазового аналізу включала ідентифікацію основних і домішкових фаз на основі порівняння їх з еталонними дифрактограмами бази даних, визначення їх кількісного вмісту на основі отриманих кривих.

Метою наших досліджень є вивчення будови і розвиток реакційної зони в процесах твердофазного синтезу зразків складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ).

Для дослідження утворення фаз складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}$ ) вихідні речовини змішували у стехіометричному співвідношенні, суміш ретельно перетирала в агатовій ступці. Вихідну шихту прожарювали при  $900^\circ\text{C}$  на протязі 50 год з відбором проби через кожну годину прожарювання. Після кожного відбору проб зразки ретельно перетирались. Відібрані проби вивчалися рентгенографічно.

Фазоутворення в системі  $\text{Y—Ba—Cu—O}$  при  $900^\circ\text{C}$  досліджували на протязі 50 год з відбором проб через кожну годину. На фазовий склад кінцевого продукту впливають температура і час термічної обробки. Рентгенографічно встановлено, що при твердофазному синтезі з карбонату барію та оксидів міді та ітрію утворення фази  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  на повітрі при температурі  $900^\circ\text{C}$  починається через одну годину, але для одержання матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідна більш тривала обробка для усунення небажаних домішок карбонатів. Дані рентгенофазового аналізу свідчать про утворення нових фаз у реакційній суміші  $0.5\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$  вже після однієї години прожарювання. В реакційній суміші разом з кінцевим продуктом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  визначаються наступні фази —  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (значна кількість),  $\text{CuO}$  (значна кількість),  $\text{BaCO}_3$  (значна кількість) і проміжна фаза  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Зі збільшенням часу прожарювання на дифрактограмах відмічається зменшення інтенсивностей ліній, що відповідають фазам  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{BaCO}_3$ . Рентгенографічно оксид ітрію не визначається вже після 4 год про-

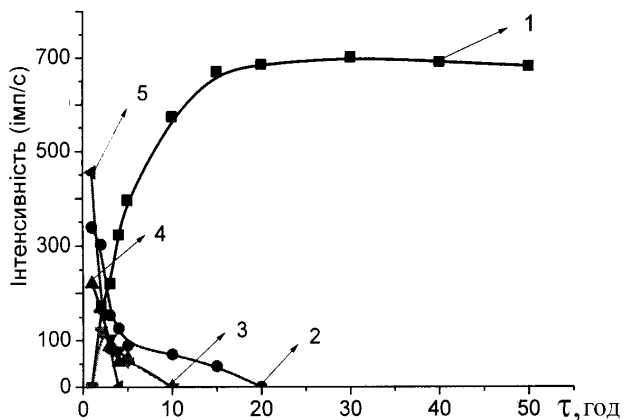
жарювання, карбонат барію і оксид міді — через 10 год. Через 10 год фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  у реакційній суміші стає переважаючою. Далі взаємодія протікає значно повільніше. Після години прожарювання утворюється проміжна фаза  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , яка зникає тільки після 20 год прожарювання. Практично однофазний продукт  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  був отриманий приблизно за 20—25 год термообробки.

Таким чином, утворення фази  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  у порошкоподібній суміші протікає ступінчасто, через ряд стадій, в ході яких утворюються проміжні сполуки.

Аналогічно протікає фазоутворення в системі  $\text{La—Ba—Cu—O}$ . І в цьому випадку фаза  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  починає утворюватися в реакційній суміші вже через годину від початку реакції разом з проміжною фазою  $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4\pm\delta}$ . Одночасно на дифрактограмах ідентифікуються і вихідні речовини, що ще не прореагували —  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{BaCO}_3$ . Кількість фази  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  росте і стає переважаючою через 15 год. Разом з тим кількість карбонату барію та оксиду лантану починає зменшуватись вже після однієї години прожарювання і рентгенографічно не визначається після 15 год ( $\text{BaCO}_3$ ) та 5 год ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Проміжна фаза  $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4\pm\delta}$  та фаза  $\text{CuO}$  не ідентифікуються через 10 год. Максимальна кількість практично однофазного кінцевого продукту досягається приблизно за 20—25 год термообробки.

Фаза  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  у суміші стає переважаючою лише через 15 год, у порівнянні з  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ , яка є переважаючою вже через 10 год. Отже, як показує експеримент, формування однофазного продукту у другому випадку йде повільніше.

Як приклад на рисунку показано фазоутворення в системі  $\text{Ho—Ba—Cu—O}$ . Дослідження проводили також на протязі 50 год з відбором проб через кожну годину. Синтез  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  з порошкоподібної суміші проходить так само, як і в інших випадках, поступово, через ряд стадій, в ході яких утворюються проміжні сполуки. І в цьому випадку фаза  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  починає утворюватися в реакційній суміші на протязі першої години від початку прожарювання при температурі  $900^\circ\text{C}$  одночасно з проміжною фазою  $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ . Потім у реакційній суміші з'являються інші проміжні фази, а кількість  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  збільшується з кожною годиною і досягає свого максимуму через 20—30 год. Фази  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,



Динаміка фазоутворення зразка  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  при  $900^\circ\text{C}$ . Фази: 1 —  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ ; 2 —  $\text{BaCO}_3$ ; 3 —  $\text{Ho}_2\text{BaCuO}_5$ ; 4 —  $\text{CuO}$ ; 5 —  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .

$\text{CuO}$  та  $\text{BaCO}_3$  рентгенографічно не визначаються через 4, 10 та 30 год термообробки відповідно.

За допомогою рентгенофазового аналізу було встановлено, що при використанні твердофазного синтезу з карбонату барію та оксидів міді і рідкісноземельних елементів повне утворення фази  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ho}$ ) на повітрі при температурі  $900^\circ\text{C}$  відбувається вже після першої години прожарювання. Для одержання однофазних матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідна тривала термообробка.

Поряд з фазою 123 утворюється фаза  $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$  (фаза 211). При синтезі високотемпературних надпровідників  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  у системі  $\text{Ln}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$  фаза 211 реагує з  $\text{CuO}$  та  $\text{BaCO}_3$ , в результаті чого утворюється  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ . Кри-

стали цього складного оксиду мають інтенсивне зелене забарвлення, що дало йому широко розповсюджену назву „зелена фаза”.

Таким чином, показано, що швидкість реакції утворення сполук  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  зменшується із збільшенням порядкового номеру РЗЕ і найменшою є для лантану.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы процессы синтеза ВТНП-материалов на основе  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ). Установлено, что образование соединений Ln123 при твердофазном методе синтеза происходит ступенчато, с промежуточными фазами. Фаза  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  начинает образовываться в реакционной смеси уже после часа прокаливания на воздухе при  $900^\circ\text{C}$ .

**SUMMARY.** Processes of formation of HTSC materials based on  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) were investigated. It is positioned that formation of Ln123 compounds using ceramic method goes stepwise with formation of intermediate phases.  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  phase starts to form in reaction mixture after annealing in air for an hour at  $900^\circ\text{C}$ .

1. *Sudhakar Reddy E., Schmitz G.J.* // *Supercond. Sci. Technol.*-2002. -**15**. -P. L21—24.
2. *Приседский В.В., Михиенко П.Н., Иванченко Ю.М. и др.* // *Физика низких температур.*-1989. -**15**, № 1. -С. 8—16.
3. *Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A.* // *Russian J. Inorg. Chem.* -2001. -**46**, № 3. -P. S203—S234.
4. *Шарло.* Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1965.
5. *Шварценбах Г.* Флашка. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
6. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* // *Успехи химии.* -2000. -**69**, № 1. -С. 1—34.