

УДК 54.057

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ И ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДАМИ
© 2024 г. К. С. Пигальский¹, А. А. Вишнёв¹, Е. Д. Балдин^{1*}, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
*E-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023;
после доработки 19.10.2023;
принята в печать 20.10.2023

Предложен модифицированный вариант применения золь–гель процесса на начальном этапе синтеза высокотемпературного сверхпроводника $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ с малым уровнем допирования железом. Проведено сравнение свойств образцов, полученных золь–гель и твердофазным методами. Показано, что более однородное распределение допанта по объему золь–гель-образцов позволяет получать материалы с улучшенными микроструктурными и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: твердофазный синтез, золь–гель метод, ВТСП.

DOI: 10.31857/S0207401X24030136 EDN: VFNFRС

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, различные методы сдвига по составу и допирование позволяют значительно улучшать функциональные характеристики таких материалов, как ионные проводники [1, 2], пьезоэлектрики [3, 4] и смешанные оксиды [5–8]. Недавно было показано [9], что даже небольшое (в несколько процентов) замещение ионов Y^{3+} в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_y$ на магнитные ионы Fe^{3+} приводит к существенному увеличению плотности критического тока. В работе проведен синтез высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.08$) золь–гель и обычным твердофазным методами для выяснения в дальнейшем влияния способа получения сверхпроводящего материала на его рабочие характеристики.

Первоначально золь–гель метод получения высокоомогенного наноразмерного прекурсора был направлен на реализацию мелкокристаллических порошковых материалов. Для синтеза ВТСП $YBaCuO$ модификация нитратно-цитратного варианта золь–гель процесса была предложена в работе [10] и использовалась в других работах (см. например, [11]). Однако с целью получения

слабо допированных образцов с однородным распределением допанта этот метод до сих пор не применяли. Кратко изложим содержание метода. Предварительно прокаленные оксиды CuO , Y_2O_3 и карбонат $BaCO_3$ растворяли в водном растворе азотной кислоты в стехиометрической пропорции; к смеси добавляли необходимое количество раствора $Fe(NO_3)_3$, концентрация которого предварительно определялась гравиметрическим методом.

Лимонную кислоту добавляли в количестве 1 гр-экв. на 1 гр-экв. металла. Далее каплями добавляли этилендиамин при постоянном перемешивании раствора до достижения $pH = 6$. Как было показано ранее [12], использование этилендиамина имеет несколько преимуществ по сравнению с водным раствором аммиака. В результате получали темно-фиолетовый гель.

Рентгенофазовый анализ показывает, что полученная шихта содержит смесь оксидов иттрия и меди с карбонатом бария, а рефлексы от оксида железа не проявляются. Это указывает на равномерное распределение оксида железа по объему шихты, что важно для получения однородного конечного материала. Размер синтезированных частиц составляет около 100 нм.

Синтез конечного соединения проводится в несколько этапов.

1) Отжиг при 895°C порошка в муфеле, при котором происходит свободное выделение CO_2 . Уже на этом этапе реакция образования $Y(\text{Fe})\text{BaCuO}$ протекает практически полностью.

2) Окончательный синтез при 925°C в таблетках.

3) После перепрессовки образцы медленно нагревали до 955°C . При этом происходит интенсивный рост зерен керамики и увеличивается плотность.

4) Насыщение образцов кислородом путем медленного охлаждения в токе кислорода от 920 до 380°C с последующей выдержкой в течение 20 ч.

Для сравнительного анализа влияния метода синтеза были также приготовлены образцы с применением модифицированного твердофазного метода из стехиометрической смеси компонентов Y_2O_3 , Fe_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO . Для достижения фазового равновесия использовалась многостадийная процедура синтеза, состоящая из последовательных стадий отжига в токе кислорода при ступенчато возрастающей температуре: 915 (48 ч), 925 (67 ч), 965 (23 ч), 995°C (10 ч). Между стадиями отжига образцы перемалывали и снова прессовали в таблетки. Процедуру насыщения образцов кислородом проводили путем медленного охлаждения в токе кислорода при температуре от 920 до 380°C с последующей выдержкой в течение 20 ч.

Рентгеновские данные (дифрактометр компании Rigaku (USA) SmartLab SE, CuK_α -излучение) демонстрируют орторомбическую структуру образцов, полученных обоими методами. С увеличением x происходит уширение и смещение дифракционных пиков. В образцах с Fe фиксируется наличие небольшого количества примесной фазы BaCuO_2 . Параметры элементарной ячейки, рассчитанные с помощью программного комплекса FullProf в рамках пространственной группы $Pnmm$, показали, что с увеличением содержания железа заметно увеличиваются пара-

метр a и объем элементарной ячейки; при этом степень ромбического искажения $\sigma = (b - a)/(b + a)$ уменьшается.

Сопоставление рентгенограмм образцов с различным содержанием железа, полученных с применением двух способов синтеза, не показывает существенных различий. Также метод синтеза слабо влияет на параметры кристаллической решетки. Вместе с тем, при использовании золь–гель метода были получены образцы с существенно лучше ограненными кристаллитами большего размера. Кроме того, как показали предварительные данные, однородное распределение допанта при золь–гель-методе существенно увеличивает гистерезис намагниченности и плотность критического тока.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (грант № 22-29-00442).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A.N. et al. // Ceram. Intern. 2020. V. 46. P. 17383.
2. Ma J., Chen K., Li C. et al. // Ibid. 2021. V. 47. Issue 17. P. 24348.
3. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // Ferroelectr. 2020. V. 560. P. 38.
4. Politova E.D., Kaleva G.M., Ivanov S.A. et al. // Ibid. 2023. V. 605. P. 73.
5. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 71.
6. Дохликowa Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 76.
7. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
8. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
9. Pigalskiy K.S., Vishnev A.A., Efimov N.N., Shabatina A.V., Trakhtenberg L.I. // Curr. Appl. Phys. 2022. V. 41. P. 116.
10. Liu R.S., Wang W.N., Chang C.T., Wu P.T. // Jap. J. of Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L2155.
11. Raittila J., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P. // Physica C. 2002. V. 371. P. 90.
12. Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Вишинёв А.А., Пигалский К.С., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 66.

SYNTHESIS OF HTSP $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ BY SOL-GEL AND SOLID-PHASE METHODS

K. S. Pigalskiy¹, A. A. Vishnev¹, E. D. Baldin^{1*}, L. I. Trakhtenberg^{1, 2}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: baldin.ed16@physics.msu.ru

A modified version of using of the sol-gel process at the initial stage of the synthesis of a high-temperature superconductor (HTSC) $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_y$ with low Fe doping is proposed. The properties of samples obtained by sol-gel and solid-state synthesis have been compared. It has been shown that a more uniform distribution of the dopant throughout the volume of the sol-gel samples makes it possible to obtain materials with improved microstructural and performance characteristics.

Keywords: solid-phase synthesis, sol-gel method, HTSC.

REFERENCES

1. *Shlyakhtina A.V., Lyskov N.V., Shchegolikhin A. N. et al. // Ceram. Intern. 2020. V. 46. P. 17383.*
2. *Ma J., Chen K., Li C. et al. // Ibid. 2021. V. 47. Issue 17. P. 24348.*
3. *Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // Ferroelectr. 2020. V. 560. P. 38.*
4. *Politova E.D., Kaleva G.M., Ivanov S.A. et al. // Ibid. 2023. V. 605. P. 73.*
5. *Ikim M.I., Spiridonova E.Yu., Gromov V.F. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. P. 774.*
6. *Dokhlikova N.V., Gatin A.K., Sarvadiy S.Yu. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 772.*
7. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I., Trakhtenberg L.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1072.*
8. *Gromov V.F., Ikim M.I., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1084.*
9. *Pigalskiy K.S., Vishnev A.A., Efimov N.N., Shabatina A.V., Trakhtenberg L.I. // Curr. Appl. Phys. 2022. V. 41. P. 116.*
10. *Liu R.S., Wang W.N., Chang C.T., Wu P.T. // Jap. J. of Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L2155.*
11. *Rahttila J., Huhtinen H., Paturi P., Stepanov Yu.P // Physica C. 2002. V. 371. P. 90.*
12. *Mamsurova L.G., Trusevich N.G., Vishnev A.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 986.*