

06

## Керамические материалы на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , полученные из нанопорошков

© С.Х. Гаджимагомедов, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов,  
Ж.Х. Мурлиева, Н.С. Шабанов, Н.А. Палчаев,  
Э.К. Мурлиев, Р.М. Эмиров

Дагестанский государственный университет, Махачкала  
E-mail: dairpalchaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2015 г.

Приведены результаты исследования структуры и электросопротивления наноструктурированных сверхпроводящих керамик на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с различной плотностью и оптимально насыщенным кислородом, полученных из нанопорошков.

Разработка методов получения функциональных ВТСП-материалов, в том числе на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (123), широко применяемых в электронике и электроэнергетике, предполагает решение проблемы повышения их плотности и доли сверхпроводящей фазы с центрами пиннинга для обеспечения высоких значений критического тока. В то же время, наряду с плотными сверхпроводящими материалами, востребованными для создания ограничителей тока, электродвигателей, катализаторов, систем, обеспечивающих левитацию, и других необходимы пористые ВТСП. Решение этих проблем в последнее время находят [1–8] в результате реализации нанотехнологий.

Задача данной работы — решение проблемы получения керамических материалов на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , обеспеченных центрами пиннинга из элементов этого соединения, с контролируемой пористостью и высокой долей сверхпроводящей фазы, оптимально насыщенным кислородом.

Ранее нами были получены [9,10] наноструктурированные сверхпроводящие материалы на основе  $Y(Ba_{2-x}Be_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$  путем компактирования порошков исходных оксидов различной дисперсности от 20 nm до 10  $\mu$ m. Различная дисперсность достигалась термической обработкой

от 500 до 900°С аморфного порошка, получаемого при сжигании прекурсора, осажденного из водных растворов нитратов соответствующих металлов и глицина. По мере нагревания аморфного порошка происходила его рекристаллизация с образованием орторомбической фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Дифракционный анализ, исследования морфологии, а также фазового состава образцов проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 и сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 с EDX-анализатором INCA Energy соответственно. Полученный порошок представляет собой агломераты частиц с размерами от > 10 до 35 nm и аморфной фазы.

Образцы керамики на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученные путем добавления нанопорошков в микрокристаллический порошок, изготовленный по обычной керамической технологии, приобретают сравнительно большую плотность. При спекании такого порошка наночастицы заполняют межкристаллитное пространство, рекристаллизуются и частично растворяются в кристаллитах сравнительно большего размера. Морфология керамики исследовалась на сканирующем электронном микроскопе ASPEX Express с EDX-анализатором Omega Max.

На рис. 1 приведены результаты дифракционного анализа для ВТСП-керамики на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученной с добавлением 20% нанопорошка того же состава. Такое содержание нанопорошка оказалось оптимальным, что обеспечивало почти 100%-ю долю сверхпроводящей фазы (рис. 1, *c* и *d*) с индексом по кислороду — 6.8 и высокую плотность. Заметим, что получение сверхпроводящих купратных оксидов, оптимально насыщенных кислородом, по обычной технологии предполагает спекание и перемолку в несколько этапов. Кажущаяся плотность образца с добавлением 20% нанопорошка, оцененная методом гидростатического взвешивания, составляет — 5620 kg/m<sup>3</sup>. Установлено, что при прочих равных условиях оптимальные температура и время спекания сверхпроводящих керамик, полученных из нанопорошка или с добавлением нанопорошка, существенно снижаются — от ~ 950°С и 24 h в несколько этапов до ~ 938–910°С и 20–3 h в один этап. Снижение этих параметров оказалось тем больше, чем больше содержание нанопорошка.

Добавка к микрокристаллическому порошку  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  нанопорошка того же состава повышает абсолютные значения электросопротивления ВТСП-керамики (рис. 2) на порядок и более по сравнению

с керамикой, полученной из микрокристаллического порошка по обычной технологии, при этом повышается и температура сверхпроводящего перехода. Здесь переход начинается при 93 К и завершается при 86 К, тогда как у керамики, полученной по обычной технологии, этот переход наблюдается в интервале 89–85 К.

Технология получения наноструктурированного порошка нами была доработана так, чтобы исключить необходимость отдельного получения порошков различной дисперсности и процесс их механического компактирования.

Наноструктурированные сверхпроводящие материалы разной плотности на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , содержащие преимущественно фазу, оптимально насыщенную кислородом, изготавливались из порошков, полученных методом, отличающимся от предыдущего как способом сжигания нитрат-органических прекурсоров, так и способом компактирования. Разная плотность достигалась без обычно используемых добавок органических связующих. За счет высокой удельной поверхности нанопорошков обеспечивалось оптимальное насыщение керамик кислородом в процессе их спекания. Новый способ получения нанопорошка отличался возможностью управления технологическим параметром — скоростью сгорания загустевшего осадка, возникающего при выпаривании жидкого раствора определенного состава. Эта технология обеспечивает определенное распределение размеров частиц в получаемом порошке в результате выбора скорости сгорания. Выбор такого параметра был основан на опыте, приобретенном при изготовлении нанопорошка феррита висмута [11,12]. Кроме того, применялись другие способы термообработки образовавшегося порошка. Заданное распределение размеров частиц в наноструктурированном порошке, в свою очередь, обеспечивало формирование структуры с соответствующей плотностью и дисперсностью частиц сверхпроводящего материала в один этап.

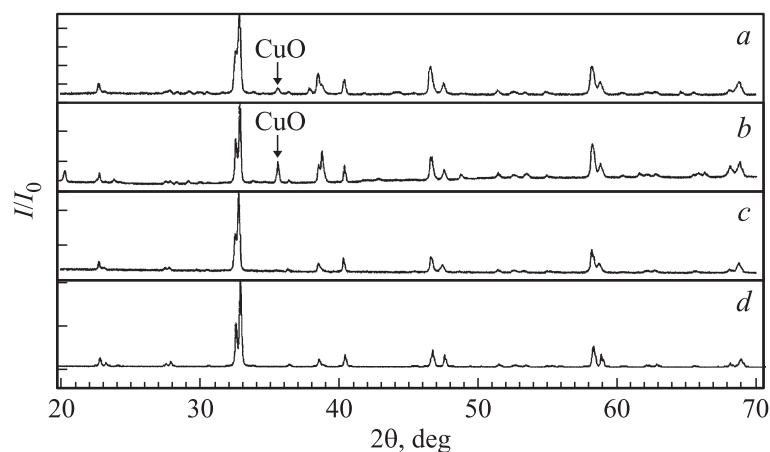
Для получения исходных порошков нитраты иттрия, бария и меди смешивались в соответствующих мольных долях и растворялись в воде в соотношении материал–вода, равном 0.03 : 1 (расчет проводился в kg). В качестве „топлива“ добавлялся глицерин в количестве 0.5–1.5% от общей массы водного раствора нитратов. Полученный раствор выпаривался при непрерывном помешивании до желеобразного состояния. Этот осадок воспламенялся и горел до образования аморфного сыпучего прекурсора. После этого он подвергался термообработке до

350–915°C с выдержкой при этих температурах в течение 1–20 h для удаления недогоревшей органики и формирования соответствующего распределения размеров частиц. Этот метод получения наноструктурированного порошка отличается от методов, описанных в [9–12], тем, что в качестве топлива вместо глицина добавляется глицерин, а образовавшийся раствор в процессе выпаривания непрерывно перемешивается. Сжигается не твердый прекурсор, как в [9,10], или жидкий прекурсор, как в [11,12], а желеобразная масса, образующаяся при выпаривании раствора, время и температуру горения которой можно регулировать количеством добавляемого глицерина.

Естественное распределение в порошках частиц различных размеров, возникающее при соответствующих температурах горения и термообработки полученного прекурсора, позволяет изготавливать керамические изделия с прогнозируемой плотностью. Более того, прессование при различных давлениях (50–200 МПа) полученных порошков и спекание при 920°C в течение 0.5–5 h представляло дополнительную возможность варьировать плотностью и проводимостью получаемых ВТСП-материалов. В процессе спекания здесь также большая удельная поверхность исходных наноструктурированных порошков, хорошо адсорбирующих кислород, способствует формированию решетки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с оптимальным его содержанием.

На рис. 1 приведены дифрактограммы ВТСП-керамик, полученных термической обработкой порошка при 350°C в течение 1 h (рис. 1, *a*) и 910°C в течение 20 h соответственно (рис. 1, *b*). Спекание после термообработки осуществлялось при 920°C в течение 1 h.

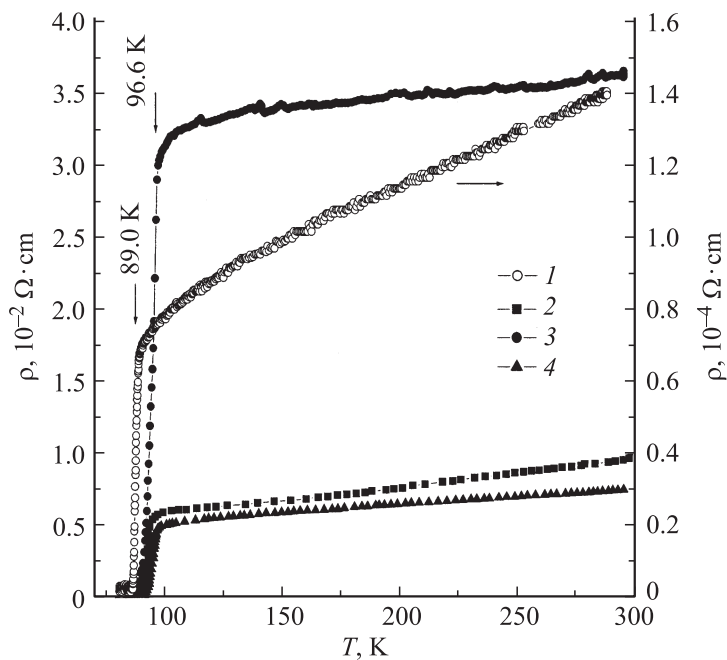
Наличие оксида меди в кристаллическом состоянии в керамических материалах, на что указывают результаты дифракционного анализа (рис. 1, *a* и *b*), свидетельствует о возможности существования оксидов в рентгеноаморфном состоянии на основе иттрия и бария с меньшим содержанием меди. Дифракционный анализ, проведенный после длительной прокалики образцов при температуре выше температуры их спекания, показал наличие фазы  $Y_2BaCuO_5$  (211). В работе [4] указывается, что однородное распределение наночастиц 211 в матрице 123 способствует пиннингу магнитного потока, необходимого для повышения плотности тока. Наноструктурирование почти всегда приводит к образованию нанофазы 211 [1–3]. Такой эффект обычно достигается механическим наноструктурированием [1] порошка ВТСП-материалов



**Рис. 1.** Дифрактограммы ВТСП-керамик на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученных термической обработкой порошка: *a* — при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 h, *b* — при  $910^\circ\text{C}$  в течение 20 h, *c* — с добавкой 20% нанопорошка, *d* — по обычной керамической технологии в несколько этапов. Измерения проводились с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha_2$ .

или введением наночастиц чистых элементов [2,3] и оксидов [5], не входящих в состав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Заметим, что при получении нанодисперсных порошков методом сжигания нитрат-органических прекурсоров рентгеноаморфная фаза в той или иной мере будет присутствовать в наноструктурированных ВТСП-материалах. Наличие равномерно распределенной рентгеноаморфной фазы из „материнских элементов“  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , безусловно, имеет преимущество в решении вопроса повышения значения критического тока путем наноструктурирования по сравнению с указанными выше методами. Заметим, что введение наночастиц других элементов в YBCO, как правило, снижает критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_C$  [1–3], тогда как для наших наноструктурированных материалов  $T_C$  возрастает (рис. 2). Переход в сверхпроводящее состояние для образца, полученного после термической обработки аморфного прекурсора при  $910^\circ\text{C}$  в течение 20 h и спекания при  $920^\circ\text{C}$  в течение 1 h, наблюдается в интервале 96.0–88.5 К. Кроме



**Рис. 2.** Температурные зависимости электросопротивления ВТСП-керамик на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученных: 1 — по обычной керамической технологии в несколько этапов, 2 — с добавкой 20% нанопорошка, 3 — термической обработкой порошка при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 h, 4 — термической обработкой порошка при  $910^\circ\text{C}$  в течение 20 h.

того, плотность этого образца оказалась выше ( $5720 \text{ kg/m}^3$ ), чем у образца, полученного с добавлением 20% нанопорошка. Температура начала перехода для образца, полученного после термической обработки аморфного прекурсора при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 h и спекания при  $920^\circ\text{C}$  в течение 1 h, оказалась еще выше —  $96.6 \text{ K}$  при значительно меньшей плотности ( $\sim 3000 \text{ kg/m}^3$ ), но переход растянут до  $85 \text{ K}$ . Абсолютные значения электросопротивления для последнего образца почти на порядок выше, что указывает не только на высокую пористость этого материала, но и на меньшую степень рекристаллизации исходного порошка в результате такой термообработки.

Наблюдаемое повышение температуры начала перехода не связано с погрешностью определения температуры, так как измерения всех образцов проводились одной и той же термопарой, а результаты воспроизводились при повторных измерениях. Термопара ТМК — медь константановая (тип Т) градуирована в градусах Кельвина. Возможная погрешность из-за повышения температуры свободных концов термопары, которые находились в сосуде Дьюара со смесью льда и воды, исключена тем, что такое повышение приводит однозначно к снижению показаний температуры рабочего спая. Считается, что температура сверхпроводящего перехода для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \sim 92 \text{ K}$ , однако в зависимости от технологических особенностей это значение может быть больше [3,13–15] или меньше [16,17], так же как и в наших образцах. В работах [13–14] установлено, что при добавках наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  [13] и  $\text{BaHfO}_3$  [14] в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  температура перехода в сверхпроводящее состояние повышается до 103 и 107 К соответственно.

В предлагаемом методе порошки с различной дисперсностью частиц, полученные при соответствующих температурах и временах сжигания и термообработки, оказываются готовыми для формирования изделий из оптимально насыщенных кислородом материалов на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с различными значениями плотности и абсолютной проводимости в нормальном состоянии. Таким образом, положительными эффектами и особенностями наноструктурирования керамики являются: снижение температуры и одноэтапность создания материалов с заданными плотностью и электрическими свойствами; формирование центров пиннинга без добавок наноразмерных частиц чужеродных элементов и их соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных заданий № 2560, № 16.1103.2014/К.

## Список литературы

- [1] Hamrita A., Ben Azzouz F., Dachraoui W. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2013. V. 26. P. 879–884.
- [2] Missak Swarup Raju P., Devendra Kumar N., Pavan Kumar Naik S. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. V. 27. P. 2277–2282.
- [3] Turkoz M.B., Nezir S., Terzioglu C. et al. // J. Mater Sci.: Mater Electron. 2013. V. 24. P. 896–905.

- [4] *Pavan Kumar Naik S., Missak Swarup Raju P., Rajasekharan T.* et al. // J. Supercond Nov. Magn. 2014. V. 27. P. 1211–1215.
- [5] *Nahed Moutalbi, Ali M'chirgui, Jacques G. Noudem* // J. Supercond. Nov. Magn. 2011. V. 24. P. 365–369.
- [6] *Yue Zhang, Lei Zhang, Jiguang Deng* et al. // Catal. Lett. 2010. V. 135. P. 126–134.
- [7] *Zhenjiang Shen, Yongming Hu, Linfeng Fei* et al. // J. Nanomaterials. Article ID 589426. 2015.
- [8] *Koblischka M.R., Koblischka-Veneva A., Reddy E.S.* et al. // J. Advanced Ceramics. 2014. V. 3 (4). P. 317–325.
- [9] *Рабаданов М.Х., Палчаев Д.К., Хидиров Ш.Ш.* и др. Патент № 2486161 от 27.06.2013.
- [10] *Гаджимагомедов С.Х., Фараджева М.П., Табит А.Ф.А.* и др. // Вестник ДГУ. 2014. В. 1. С. 36–42.
- [11] *Палчаев Д.К., Фараджева М.П., Садыков С.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 21. С. 54–62.
- [12] *Рабаданов М.Х., Палчаев Д.К., Ахмедов Ш.В.* и др. Патент № 2556181 от 30.10.2013.
- [13] *Rejith P.P., Vidya S., Thomas J.K.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin. 2015. V. 73. P. 012146.
- [14] *Rejith P.P., Vidya S., Thomas J.K.* et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. V. 25. P. 1817–1822.
- [15] *Gorur O., Yildirim G., Altintas S.P.* et al. // J. Mater Sci.: Mater Electron. 2013. V. 24. P. 1842–1854.
- [16] *Siti Nurdalila Abd-Ghani, Hon Kah Wye, Kong Ing* et al. // J. Advanced Mater. Res. 2014. V. 895. P. 105–108.
- [17] *Sahoo M., Behera D.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. V. 27. Iss. 1. P. 83–93.