



LIMBURGS UNIVERSITAIR CENTRUM
FACULTEIT WETENSCHAPPEN



INSTITUUT VOOR
MATERIAALONDERZOEK

Sol-gelbereiding en karakterisering van de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en invloed van substitutie van Y door Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door

MARLIES VAN BAELE

Promotor: Prof. Dr. L. C. Van Poucke
Copromotoren: Prof. Dr. J. Mullens en Prof. Dr. J. Yperman

1999

530.145

931332



22 DEC. 1998

530.145

VANB

1999

.luc.luc.luc.



LIMBURGS UNIVERSITAIR CENTRUM
FACULTEIT WETENSCHAPPEN



INSTITUUT VOOR
MATERIAALONDERZOEK

Sol-gelbereiding en karakterisering van de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en invloed van substitutie van Y door Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen
aan het Limburgs Universitair Centrum te verdedigen door

MARLIES VAN BAELE

981332

Promotor: Prof. Dr. L. C. Van Poucke
Copromotoren: Prof. Dr. J. Mullens en Prof. Dr. J. Yperman

22 DEC. 1998

1999



Het proefschrift werd voorbereid in het
Laboratorium voor Anorganische en Fysische Scheikunde

Dankwoord

Vooraleer een uiteenzetting te geven over de wetenschappelijke resultaten van de voorbije vier jaar, wil ik graag een woord van dank richten tot ieder die heeft bijgedragen tot het welslagen van mijn vorming tot 'Doctor in de Wetenschappen', op wetenschappelijk en zeker op persoonlijk vlak.

In het bijzonder wens ik de volgende personen te bedanken:

Mijn promotor, Prof. Dr. Lucien C. Van Poucke, voor zijn wetenschappelijke begeleiding, de geboden vrijheid in het onderzoek en voor de originaliteit waarmee hij zijn inzicht in de chemie weet over te brengen.

Prof. Dr. Jules Mullens, voor het mij wegwijs maken in de wereld van de thermische analyse en voor zijn onaflatend vertrouwen in het welslagen van dit onderzoek. Zijn enthousiasme werkt bijzonder aanstekelijk en motiverend.

Prof. Dr. Jan Yperman wens ik te bedanken voor zijn bijdrage in het optimaliseren van de opstelling voor de vierpuntsresistiviteitsmetingen en voornamelijk voor zijn dagelijkse betrokkenheid bij de activiteiten in het laboratorium.

Prof. Dr. Dirk Franco ben ik zeer dankbaar voor zijn interesse in mijn onderzoek en de kritische kijk waarmee hij dit proefschrift wist te benaderen.

Aan alle 'anorganische, organische, theoretische, toegepaste, didactische en natuurkundige' collega's, van harte bedankt voor de vriendschappelijke en collegiale sfeer tijdens de werkuren, maar zeker ook tijdens de gezellige etentjes en de niet-te-evenaren weekends in de Ardennen.

In het bijzonder zou ik willen vermelden:

Mijn collega's van het team keramische materialen, die allen hebben bijgedragen tot dit werk: Drs. Ria Nouwen, die mij heel wat ervaring in de sol-gelchemie heeft bijgebracht en steeds bereid is om met raad en daad in te springen bij problemen, Dr. Els Knaepen en Dr. Inge Schildermans voor hun bijdrage in het optimaliseren van de T_c-apparatuur en het ijken van de

buisovens en voor de leerrijke wetenschappelijke (en soms ook minder wetenschappelijke) supergeleiding-discussies. Drs. Geert Vanhoyland, Drs. Kristof Vanwerde en Drs. Dirk Mondelaers.

De andere bewoners van ons landschapsbureau, in het bijzonder Drs. Steven Mullens en Drs. Joke Van Aelst.

Dr. Aivaras Kareiva van het Department van Algemene en Anorganische Scheikunde van de Universiteit Vilnius (Litouwen) wens ik uitdrukkelijk te bedanken voor de manier waarop hij me heeft ingewerkt in de acetaat-tartraat sol-gelroute en de supergeleiding en voor zijn efficiëntie, zijn steun en zijn gedrevenheid die het onderzoek, in de maanden dat hij in ons laboratorium werkzaam was, aanzienlijk hebben vooruitgeholpen.

Dr. Mark D'Olieslaeger wil ik bedanken voor de mogelijkheden die mij geboden worden inzake het gebruik van de SEM-EDX- en de TEM-apparatuur. Ik dank Dr. Jan D'Haen voor de vele metingen die hij voor ons wilde uitvoeren. Niet alleen de elektronen maar ook de nuchtere kijk van de fysicus achter het apparaat leverden vaak verhelderende inzichten op. Ook Hilde Pellaers wil ik hierbij bedanken voor verscheidene metingen en voor de preparatie van de monsters.

Prof. Dr. Carl Quaeqhaegens en Christel Willems dank ik voor de XRD-metingen. Hierbij vergeet ik ook Drs. Geert Vanhoyland niet, die heel wat tijd spendeert aan het optimaliseren van de XRD-apparatuur.

Verder ben ik Prof. Dr. Gustaaf Van Tendeloo en Dr. Karin Verbist van het laboratorium Elektronenmicroscopie voor Materiaalonderzoek van de Universiteit Antwerpen zeer erkentelijk voor de HREM-metingen alsook Dr. Jens-Eric Jorgensen van de Århus Universiteit (Zweden) voor zijn bereidwilligheid om neutronendiffractiemetingen uit te voeren, die in dit werk helaas nog niet aan bod zijn kunnen komen. Prof. Dr. Serge Hoste, Prof. Dr. Lucien Fiermans en John Van den Heede van de Universiteit Gent dank ik voor de constructieve gesprekken en de praktische hulp.

Hartelijk dank aan Martine Vanhamel en Guy Reggers, voor de hulp bij de thermische-analyse-experimenten, aan Christel Rappoort, Jos Kaelen en Koen Vanvinckenroye, die steeds garant staan voor de tijdige bestelling van producten, het lijmen van alle glasscherven en de goede werking van de apparatuur. Dank ook aan het secretariaat van het departement SBG, aan Magda Ieven, van wiens tekentalent wij steeds en onvoorwaardelijk kunnen gebruik maken en aan Tonny Corthouts voor al de moeite om deze tekeningen van Macintosh naar PC te willen transfereren.

Ik wens ook uitdrukkelijk het Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek - Vlaanderen te bedanken voor de financiële ondersteuning.

Verder dank ik de leden van de Doctoraatscommissie en van de Jury voor hun bereidheid dit werk te evalueren.

Tot slot een zeer welgemeend dank-u-wel aan de meerdere thuisfronten voor de steun, de interesse en de betrokkenheid: mijn ouders, Margriet, Kristiaan, Kris, mijn familie, familie Paulussen, mijn vrienden, niet te vergeten deze van het Manteliusensemble die elke vrijdag voor de nodige harmonieuze ontspanning zorgen en ... allerlaatst, maar ook allerbijzonderst aan Harald, voor zijn nooit aflatende steun, vertrouwen en enthousiasme waaruit ik meer dan de nodige energie heb kunnen putten om dit doctoraat met een gevoel van wetenschappelijke en vooral persoonlijke voldoening te kunnen beëindigen...

Van harte bedankt !

Marlies Van Bael

Inhoud

Inleiding	7
1. Situering en Theorie	11
1.1 Hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten	11
1.1.1 Historiek	11
1.1.2 Eigenschappen van supergeleiders	15
1.1.2.1 Kritische temperatuur - transitietemperatuur	15
1.1.2.2 Het Meissner-Öchsenfeld-effect	17
1.1.2.3 Kritische veldsterkte en kritische stroomdichtheid	19
1.1.2.4 Indringdiepte λ en coherentielengte ξ	20
1.1.2.5 Type I en type II supergeleiding	21
1.1.2.6 Flux pinning	25
1.1.3 Mechanisme van supergeleiding	26
1.1.3.1 Gorter en Casimir	26
1.1.3.2 London en London	26
1.1.3.3 Ginzburg en Landau	27
1.1.3.4 De BCS-theorie	28
1.1.3.5 Hoge-temperatuur-supergeleiding	30
1.2 De familie $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n-x}$	32
1.2.1 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($n=0$)	33
1.2.1.1 Structuur	33
1.2.1.2 Kritische temperatuur	35
1.2.1.3 Thermische stabiliteit	37
1.2.2 $YBa_2Cu_4O_8$ ($n=2$)	39
1.2.2.1 Structuur	39
1.2.2.2 Kritische temperatuur	40
1.2.2.3 Thermische stabiliteit	40
1.2.3 $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-x}$ ($n=1$)	41
1.2.3.1 Structuur	41

1.2.3.2	Kritische temperatuur	43
1.2.3.3	Thermische Stabilliteit	43
1.3	Synthese van hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten	43
1.3.1	Vastefasesynthese	44
1.3.2	Chemische precursorrouten	45
1.3.2.1	Coprecipitatie	45
1.3.2.2	Spuitedrogen	46
1.3.2.3	Vriesdrogen	46
1.3.2.4	Sol-gelmethode	47
1.3.3	Oxidatie van een metallisch precursor	48
1.4	De sol-gelmethode	48
1.4.1	Het partieelladingsmodel	49
1.4.2	Watergebaseerde sol-gelroute	51
1.4.2.1	Hydroxylatie	51
1.4.2.2	Condensatie	52
1.4.3	Alcoholgebaseerde sol-gelroute	55
1.4.3.1	Hydrolyse	56
1.4.3.2	Condensatie	56
1.5	Referenties	58
2.	Experimentele technieken	65
2.1	Bewerkingen in inerten omstandigheden	66
2.1.1	Superdroog ethanol	66
2.1.2	Handschoenkast	67
2.2	Inductief-gekoppeld-plasma-atomaire-emissie-spectrometrie (ICP-AES)	68
2.3	Thermische behandeling in de buisoven	70
2.4	Fourier-transformatie-infraroodspectrometrie (FTIR)	71
2.5	Thermogravimetrische analyse (TGA)	72
2.5.1	Principe van TGA	72
2.5.2	Hoge-resolutie thermogravimetrische analyse	73
2.6	Gekoppelde TGA-FTIR-metingen	73
2.7	Rasterlektronenmicroscopie (SEM) en energiedispersieve x-straalanalyse (EDX)	74

2.8	X-straaldiffractie (XRD)	77
2.9	Vierpuntsresistiviteitsmetingen	80
2.10	Referenties	85
3.	Synthese en karakterisering van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	87
3.1	Inleiding	87
3.2	Alcoholgebaseerde sol-gelsynthese op basis van alkoxiden en karakterisering	88
3.2.1	Literatuur	88
3.2.2	Synthese van de precursor	91
3.2.2.1	Yttriumisopropoxideoplossing	92
3.2.2.2	Bariumethoxideoplossing	93
3.2.2.3	Koperacetaatoplossing	93
3.2.2.4	Gemodificeerde-kopermethoxideoplossing	95
3.2.2.5	Heldere ternaire precursoroplossing van alkoxiden	97
3.2.2.6	Hydrolyse en condensatie tot een gel	101
3.2.2.7	Overzicht van de syntheseprocedure	102
3.2.3	Karakterisering van de precursor	106
3.2.3.1	Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES	106
3.2.3.2	Rasterelektronenmicroscopie	107
3.2.3.3	Thermische ontbinding van de precursor: een TGA-FTIR-studie	108
3.2.4	Problemen bij de alcoholgebaseerde sol-gelroute	116
3.2.5	Besluit	117
3.3	Watergebaseerde sol-gelsynthese op basis van acetaten en wijnsteenzuur	119
3.3.1	Literatuur	119
3.3.2	Synthese van de precursor	121
3.3.2.1	Yttriumacetaat	122
3.3.2.2	Bariumacetaat	122
3.3.2.3	Koperacetaat	123
3.3.2.4	Heldere ternaire precursoroplossing van acetaten	123

3.3.2.5	Modificatie met wijnsteenzuur en condensatie tot een gel	123
3.3.2.6	Overzicht van de syntheseprocedure	124
3.3.3	Karakterisering van de precursor	126
3.3.3.1	Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES	126
3.3.3.2	Rasterelektronenmicroscopie	127
3.3.3.3	FTIR-spectrometrie	128
3.3.3.4	Thermische ontbinding van de precursor	130
3.3.4	Thermische behandeling van de acetaat-tartraat-precursor en karakterisering	140
3.3.4.1	Thermische behandeling	140
3.3.4.2	Karakterisering van de tussenproducten	141
3.3.5	Karakterisering van het eindproduct $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	145
3.3.5.1	Rasterelektronenmicroscopie	145
3.3.5.2	Resistiviteitsmetingen	146
3.3.6	Besluit	147
3.4	Vastefasesynthese op basis van oxiden en carbonaat	148
3.4.1	Bereiding van de precursor	148
3.4.2	Karakterisering van de precursor	149
3.4.2.1	Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES	149
3.4.2.2	Rasterelektronenmicroscopie	150
3.4.3	Karakterisering van het eindproduct	150
3.4.3.1	Rasterelektronenmicroscopie	150
3.4.3.2	X-straaldiffractie	151
3.4.3.3	Resistiviteitsmetingen	152
3.4.4	Besluit	152
3.5	Referenties	153
4.	Synthese en karakterisering van varianten van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ door substitutie van Y, Ba en Cu	159
4.1	Inleiding	159
4.2	Substitutie van Y door Ca : $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	161
4.2.1	Inleiding: Literatuur	161
4.2.2	Synthese en karakterisering van de precursoren	163

4.2.2.1	Synthese van de precursoren	163
4.2.2.2	Karakterisering van de precursoren	165
4.2.3	Thermische behandeling	168
4.2.4	Invloed van de calciumsubstitutie op de vorming van de Y-124-structuur	169
4.2.5	Karakterisering van de eindproducten: invloed van de calciumsubstitutie op de eigenschappen van Y-124	180
4.2.5.1	Resistiviteitsmetingen	180
4.2.5.2	X-straaldiffractie	182
4.2.5.3	TGA-metingen	183
4.2.5.4	Rasterelektronenmicroscopie	184
4.2.6	Hogere graad van calciumsubstitutie	185
4.2.7	Bespreking en besluit	186
4.3	Substitutie van Ba door Sr : $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$	189
4.3.1	Inleiding: Literatuur	189
4.3.2	Synthese en karakterisering van de precursoren	191
4.3.2.1	Synthese van de precursoren	191
4.3.2.2	Karakterisering van de precursoren	194
4.3.3	Thermische behandeling	196
4.3.4	Bepaling van de positie van Sr in $YBa_2Cu_4O_8$	197
4.3.4.1	X-straaldiffractie	197
4.3.4.2	Rasterelektronenmicroscopie	200
4.3.5	Karakterisering van de eindproducten: invloed van de strontiumsubstitutie op de eigenschappen van Y-124	202
4.3.5.1	Resistiviteitsmetingen	202
4.3.5.2	X-straaldiffractie	204
4.3.5.3	TGA-metingen	205
4.3.6	Bespreking en besluit	206
4.4	Substitutie van Cu door Co en substitutie van Cu door Ni: $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_4O_y$ en $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_4O_y$	209
4.4.1	Inleiding: Literatuur	209
4.4.2	Synthese en karakterisering van de precursoren	213
4.4.2.1	Synthese van de precursoren	213
4.4.2.2	Karakterisering van de precursoren	215
4.4.3	Thermische behandeling	215

4.4.4	Karakterisering van de eindproducten: invloed van de kobalt- en nikkelsubstitutie op de eigenschappen van Y-124	216
4.4.4.1	Resistiviteitsmetingen	217
4.4.4.2	X-straaldiffractie	219
4.4.4.3	Rasterelektronenmicroscopie	222
4.4.4.4	TGA-metingen	224
4.4.5	Bespreking en Besluit	226
4.5	Bijkomende substitutie van Y door Ca in koper-gesubstitueerde Y-124-monsters: preliminaire resultaten	230
4.5.1	Inleiding: literatuur	230
4.5.2	Synthese van de monsters	230
4.5.3	Invloed van de bijkomende calciumsubstitutie op de kritische temperatuur van $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$ en van $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{O}_y$	232
4.6	Besluit	235
4.7	Referenties	238
	Samenvatting	245

Inleiding

In de 10 jaar na de ontdekking van supergeleiding bij 92 K in het systeem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ werden verscheidene nieuwe supergeleidende fasen bereid met kritische temperaturen tot 164 K en vinden ze reeds commerciële toepassingen onder de vorm van krachtige magneten en in de wereld van de micro-elektronica. Evenwel is het mechanisme van deze 'hoge-temperatuur-supergeleiding' nog steeds niet gekend. Een manier om de functie van een bepaald element in de structuur en het mechanisme van de supergeleiding te achterhalen, is dit element gedeeltelijk te vervangen door een ander element en de effecten hiervan op de eigenschappen van het materiaal te evalueren. Theoretici ontwikkelen dienaangaande reeds jaren plausibele theorieën en vertalen deze in mathematische modellen die vervolgens getoetst worden aan experimenteel waargenomen karakteristieken van supergeleidende materialen. Dit heeft evenwel meermaals tot contradictorische resultaten geleid, wanneer de experimentele gegevens afkomstig zijn van monsters die op een verschillende manier bereid werden.

De noodzaak laat zich aldus gevoelen de te onderzoeken supergeleidende materialen op een flexibele, controleerbare en vooral reproduceerbare manier te kunnen bereiden en grondig te karakteriseren.

Niettegenstaande de meeste supergeleidende cupraten met succes bereid kunnen worden via een vastefasesynthese waarbij een mengsel van metaaloxide- en/of metaalcarbonaatpoeders thermisch wordt behandeld, is deze methode gelimiteerd door het gebrek aan flexibiliteit en de minder homogene menging van de metalen waardoor het noodzakelijk is erg lang en bij hoge temperatuur te

verwarmen, vaak ook bij verhoogde druk. Dit kan aanleiding geven tot ongewenste secundaire fasen.

In ons laboratorium is gedurende de laatste jaren heel wat expertise verworven in het domein van de chemische bereiding van keramische materialen, waarbij de aandacht vooral is uitgegaan naar coprecipitatietechnieken en de sol-gelmethode. Deze chemische methoden leiden tot precursoren waarin de elementen op moleculaire schaal verdeeld zijn en bieden daarom interessante perspectieven met het oog op eerder vermelde wetenschappelijke uitdagingen.

De opdracht van dit doctoraatswerk is tweeledig. Enerzijds bestaat ze erin de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y-124) via een sol-gelroute te bereiden en te karakteriseren. Anderzijds wordt beoogt via de synthesroute, geoptimaliseerd voor het basis-systeem $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, afgeleide producten te bereiden door elementen waaruit het is samengesteld te vervangen door andere elementen en het hieruit resulterend effect op de eigenschappen van de supergeleider te evalueren. De aandacht zal voornamelijk uitgaan naar de vorming van de supergeleidende fase en eventuele secundaire fasen en naar het effect van de substitutie op de kritische temperatuur van het materiaal.

De thesis bestaat uit vier hoofdstukken.

Hoofdstuk 1 beschrijft de ontdekking van de hoge-temperatuur-supergeleiding en licht kort enkele belangrijke theoretische aspecten van de supergeleiding toe. Bijzondere aandacht gaat uit naar een beschrijving van de hoge-temperatuur-supergeleidende YBaCuO systemen. Enkele veelgebruikte bereidingsmethoden voor deze materialen worden vervolgens besproken waarna iets dieper wordt ingegaan op de sol-gelmethode, die in dit werk wordt toegepast voor de bereiding van de monsters.

Hoofdstuk 2 geeft een beknopt overzicht van de in dit onderzoek gebruikte experimentele technieken en methoden voor de bereiding van de supergeleidende poeders alsook voor de karakterisering tijdens en na de synthese.

Hoofdstuk 3 vat de resultaten samen van de pogingen om $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ te bereiden via enerzijds een alcoholgebaseerde sol-gelroute op basis van metaalalkoxiden en anderzijds een watergebaseerde sol-gelroute op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur. Uit de studie van de bereiding, de karakterisering en de ontbinding van de precursorgels blijken de specifieke voordelen en nadelen, eigen aan elk van beide routen. De vorming en de karakterisering van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -fase vanuit een acetaat-tartraatgel worden beschreven en vergeleken met een vastefasesynthese op basis van oxiden en carbonaat.

Hoofdstuk 4 rapporteert de bereiding via een acetaat-tartraat sol-gelmethode van gesubstitueerde varianten van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en de invloed van de substitutie op de eigenschappen van zowel precursor als eindproduct. Achtereenvolgens zullen de substitutie van Y door Ca, van Ba door Sr en van Cu door Co of Ni worden behandeld.

Bijzondere aandacht zal uitgaan naar de invloed van de Ca-substitutie op de vorming van de supergeleidende Y-124-fase (via XRD en TGA), de indirecte bepaling van de positie waarin Sr gesubstitueerd wordt (via XRD en SEM-EDX) en de verschillende effecten van Ni- en Co-substitutie waaruit geconcludeerd wordt dat beide elementen verschillende koperposities substitueren.

Interessante besluiten kunnen worden getrokken door vergelijken van de in deze studie bekomen resultaten met de literatuur, waarin geen van de vermelde gesubstitueerde producten, bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode, wordt beschreven.

Tenslotte worden enkele preliminaire resultaten vermeld aangaande simultane substitutie van Y door Ca en van Cu door Co of Ni.

1. Situering en theorie

1.1 Hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten

De materialen die in het kader van dit werk bestudeerd worden, behoren tot de groep van hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten. Allereerst zal de ontdekking van de supergeleidende cupraten geschetst worden binnen de geschiedenis van de supergeleiding. Verder zullen enkele belangrijke kenmerken van de supergeleidende materialen kort toegelicht worden. Ten slotte volgt een woordje over het mechanisme van hoge-temperatuur-supergeleiding, waarover tot op heden nog geen eensgezindheid bestaat. Een uitgebreide theoretische benadering van de supergeleiding ligt niet binnen de bedoelingen van dit werk. We verwijzen hiervoor naar de literatuur [1].

1.1.1 Historiek

De geschiedenis van supergeleiding begint in de Universiteit van Leiden in 1911, kort nadat men er voor het eerst in staat was heliumgas vloeibaar te maken (tabel 1.1) en als koelmedium te gebruiken. Tijdens het onderzoek naar het gedrag van elektrische weerstand van metalen bij extreem lage temperaturen ontdekte Kamerlingh Onnes tot zijn grote verbazing dat bij 4.2 K de weerstand van een kwikdraad abrupt daalt en onmeetbaar klein wordt [2]. Zelfs bij het bewust doen toenemen van verstrooiing door het introduceren van defecten, blijft het fenomeen, dat men supergeleiding noemde, zich manifesteren, volledig de bestaande theorieën van die tijd

weerlegend. Deze voorspelden immers dat slechts in de limiet van een perfect rooster en het absolute nulpunt de elektrische weerstand van een metaal naar nul zou gaan.

Tabel 1.1 Kookpunt van stoffen die gebruikt worden als koelmedium voor het realiseren van extreem lage temperaturen.

Stof	Kookpunt bij 1 atmosfeer	
Helium	4.21 K	-268.8 °C
Waterstof	20.4 K	-252.6 °C
Stikstof	77.3 K	-195.7 °C
Zuurstof	90.2 K	-182.8 °C

Later werd supergeleiding ontdekt bij ongeveer de helft van de metalen van het periodiek systeem waarvan bij niobium een "maximale" kritische temperatuur (T_c) - de temperatuur waarbij de weerstand nul wordt - van 9.25 K werd vastgesteld.

In de hoop de limiet van supergeleiding te verschuiven naar hogere temperaturen, werden in de volgende decennia door tal van onderzoeksgroepen verbindingen van metalen, in het bijzonder van niobium, bestudeerd. In 1973, meer dan 60 jaar na de ontdekking van supergeleiding, werd door Galaver [3] melding gemaakt van supergeleiding in een dunne film van Nb_3Ge legering met een record kritische temperatuur van 23.1 K.

Toen Bednorz en Müller in 1986 poneerden dat La_2CuO_4 , optimaal gedopeerd met Ba, supergeleiding vertoont bij 30 K [4], kwam het onderzoek in een stroomversnelling terecht. Hun stelling was baanbrekend, temeer omdat van oxiden algemeen geweten was dat het zeer slechte geleiders zijn. Eerder, in 1933, werd ook reeds bij NbO supergeleiding waargenomen, maar bij een T_c van slechts 1.5 K. Het vervangen van barium door strontium [5] in de gedopeerde

lanthaancupraten leverde in 1987 een kritische temperatuur op van 39 K [6].

De drukafhankelijkheid in de gedopeerde La_2CuO_4 materialen - bij het aanbrengen van druk stijgt de kritische temperatuur van $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ van 31 K bij atmosferische druk tot 36 K bij 1.2 GPa [7] - suggereerde onderzoek naar wat gebeurt wanneer lanthaan vervangen wordt door kleinere atomen. Zo werd in 1987 door Paul Chu en zijn medewerkers supergeleiding ontdekt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [8] bij de "exotische" temperatuur van 93 K, ruim boven het kookpunt van het goedkope stikstof. Later werden van de $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n-x}$ familie (YBaCuO) naast deze $n=0$ component ook de $n=1$ en $n=2$ componenten, respectievelijk $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 80$ K) [9] en $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ ($T_c = 55$ K - 90 K) [10] bereid. In acht genomen dat in een periode van slechts één jaar (tussen begin 1986 en begin 1987) de T_c van ongeveer 30 K naar meer dan 90 K gekatapulteerd werd, nadat de voorbije jaren slechts ongeveer één Kelvin per jaar vooruitgang werd geboekt, is het begrijpelijk dat de wetenschappelijke wereld op zijn kop stond en men zich massaal stortte op het onderzoek naar nieuwe supergeleidende cupraten.

In de daaropvolgende periode werden bijgevolg tal van nieuwe cupraten ontdekt met steeds hogere kritische temperaturen:

Zeer snel na de ontdekking van het systeem YBaCuO werd supergeleiding gerapporteerd in het systeem $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ (BiSrCaCuO) met kritische temperaturen van 10 K [11], 80 K en 110 K [12] voor respectievelijk de $n=1$, 2 en 3 componenten. In hetzelfde jaar, 1988, werd ook het systeem $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ ontdekt met een op dat moment recordwaarde voor T_c van 125 K in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [13]. De tot nu toe hoogste T_c -waarden behoren tot de familie van de $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$ componenten die in 1993 ontdekt werden. Bij normale druk werden kritische temperaturen geregistreerd van 94 K ($n=1$) [14], 127 K ($n=2$) [15], 133 K ($n=3$) [16], 126 K ($n=4$) [17] en 112 K voor de $n=5$ component. Bij hoge druk bereikt de T_c van $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ de huidige recordhoogte van 164 K [18].

Tabel 1.2 Overzicht van de hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten en hun kritische temperaturen.

Systeem	Brutoformule	Acroniem	T _c (1 atm)
$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$			
M = Ba	$\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$		31 K
M = Sr	$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$		39 K
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n-x}$			
n = 0	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	Y-123	93 K
n = 1	$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$	Y-247	55 K - 90 K
n = 2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	Y-124	81 K
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$			
n = 0	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Bi-2201	10 K
n = 1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212	80 K
n = 2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Bi-2223	110 K
$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$			
n = 0	$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Tl-2201	80 K
n = 1	$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tl-2212	98 K
n = 2	$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tl-2223	125 K
n = 3	$\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	Tl-2234	107 K
$\text{TlSr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{5+2n-x}$			
n = 0	$\text{TlSr}_2\text{CuO}_{5-x}$	Tl-1201	10 K
n = 1	$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-x}$	Tl-1212	78 K
n = 2	$\text{TlSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$	Tl-1223	120 K
n = 3	$\text{TlSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11-x}$	Tl-1234	121 K
n = 4	$\text{TlSr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13-x}$	Tl-1245	105 K
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$			
n = 1	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$	Hg-1201	94 K
n = 2	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$	Hg-1212	127 K
n = 3	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$	Hg-1223	133 K
n = 4	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+x}$	Hg-1234	126 K
n = 5	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+x}$	Hg-1245	122 K

Ondanks hun hoge transitietemperatuur is de thallium- en de kwikcupraten geen commerciële toekomst weggelegd gezien hun hoge toxiciteit. De productie van de families van YBaCuO en BiSrCaCuO supergeleiders is daarentegen reeds gecommercialiseerd voor gebruik in verscheidene toepassingen.

1.1.2 Eigenschappen van supergeleiders

Een minstens zo belangrijke eigenschap als het weerstandsloos geleiden van elektrische stroom is de uitstoot van magnetische flux uit het binnenste van de supergeleider wanneer deze in een magnetisch veld wordt gebracht. Beide eigenschappen manifesteren zich evenwel niet onbepaald. Bijgevolg worden de materialen gekenmerkt door een kritische temperatuur, een kritische veldsterkte en een kritische stroomdichtheid.

Wanneer over supergeleiding wordt gesproken vallen onvermijdelijk ook nog een aantal andere fysische termen, die voor een scheikundige niet altijd even vanzelfsprekend zijn. Er zal getracht worden enkele ervan intuïtief toe te lichten.

1.1.2.1 Kritische temperatuur - transitietemperatuur

Wanneer een supergeleider gekoeld wordt tot beneden een bepaalde temperatuur, verliest hij abrupt alle meetbare elektrische weerstand. In afwezigheid van een magnetisch veld en bij normale omgevingsdruk wordt de temperatuur waarbij dit gebeurt de **kritische temperatuur**, T_c genoemd. Bij een gegeven veld wordt gesproken van **transitietemperatuur**. Vermits in deze thesis geen gebruik gemaakt wordt van velden, kunnen hier de twee termen door elkaar gebruikt worden. De temperatuur waarbij de weerstandsvaling wordt ingezet, wordt aangegeven als $T_{c,0n}$; deze waarbij de weerstand onmeetbaar klein (of nul) wordt als $T_{c,0}$ (figuur 1.1). Beneden de transitietemperatuur bevindt het materiaal zich in de **supergeleidende toestand**. De toestand bij temperaturen hoger

dan de kritische temperatuur wordt de **normale toestand** van de supergeleider genoemd.

In de normale toestand vertonen supergeleidende materialen meestal metallisch en sporadisch halfgeleider gedrag.

Weerstand bij metalen ontstaat wanneer de golf functie van de elektronen afgebogen of verstrooid wordt door (i) onzuiverheden of defecten in het kristalrooster, (ii) thermische vibraties van de atomen in het rooster (fononen) of (iii) door andere bijdragen die de periodische potentiële energie, die resulteert uit het periodisch atoomrooster, verstoren (vb. magnetische of elektron-elektron interacties). Het eerste mechanisme is temperatuursonafhankelijk en steeds aanwezig, daar geen enkel metallisch kristalrooster perfect is. Men spreekt bijgevolg van de residuele weerstand. De tweede term is temperatuursafhankelijk. Immers, door het verhogen van de temperatuur neemt de fononverstrooiing alsook de thermische agitatie van de elektronen (maar doorgaans niet hun aantal) toe waardoor de weerstand stijgt. Globaal kan men stellen dat de weerstand in metalen daalt bij dalende temperatuur, maar, zelfs bij extreem lage temperaturen, nooit nul kan zijn (figuur 1.1).

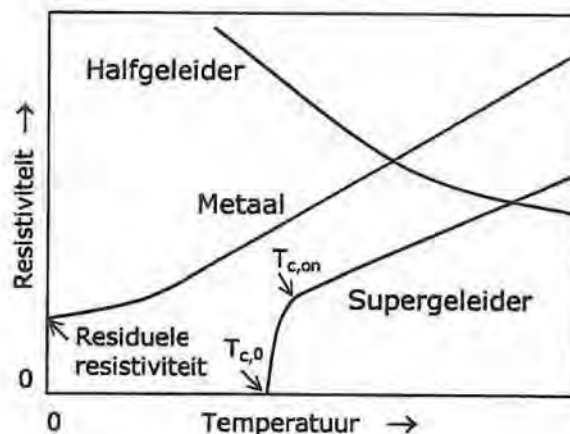


Fig. 1.1 Schematische voorstelling van de resistiviteit als functie van de temperatuur voor halfgeleider, metaal en supergeleider.

De ladingsdragers in halfgeleiders zijn zowel conductieband-elektronen die vanuit de valentieband geëxciteerd werden over de verboden zone - of vanuit tussenliggende energieniveaus in gedopeerde halfgeleiders - hetzij de resterende gaten in de valentieband. Wanneer de temperatuur verhoogd wordt, daalt de weerstand omwille van het toenemend aantal elektronen dat geëxciteerd kan worden in de conductieband en hun toenemende mobiliteit (figuur 1.1). Net zoals bij metalen resulteren onzuiverheden en defecten in een steeds bestaande residuele weerstand.

Ter verduidelijking, noteren we nog de relatie tussen resistiviteit $\rho(T)$ en weerstand $R(T)$:

$$\rho(T) = R(T) \frac{A}{l} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad (1.1)$$

A en l zijn respectievelijk het oppervlak van de doorsnede en de lengte van het monster.

1.1.2.2 Het Meissner-Öchsenfeld-effect

Wanneer een magnetisch veld wordt aangelegd over een medium, wordt dit gemagnetiseerd. De magnetisatie (M) van het materiaal kan geschreven worden als:

$$M = \chi H \quad (1.2)$$

waarbij H de veldsterkte van het magneetveld is en χ magnetische susceptibiliteit. De magnetische-flux-densiteit of magnetische inductie (B), uitgedrukt in Tesla ($1 \text{ Tesla} = 1 \text{ kgs}^{-2}\text{A}^{-1} = 10^4 \text{ Gauss}$), kan beschouwd worden als de dichtheid van de magnetische veldlijnen doorheen het medium en wordt uitgedrukt als:

$$B = \mu_0(H+M) = \mu_0(1+\chi)H = \mu H \quad (\text{Tesla}) \quad (1.3)$$

μ_0 is de vacuümpermeabiliteit ($4\pi \cdot 10^{-7}$) en μ de magnetische permeabiliteit, eigen aan het medium.

De magnetisatie die resulteert uit het aanleggen of veranderen van een magnetisch veld komt neer op het geïnduceerd worden van elektrische stromen in het materiaal, ook eddy-stromen genoemd, die op hun beurt een magnetisch veld tot stand brengen dat het aangelegde veld tegenwerkt of versterkt. Hierdoor zal de magnetische-flux-densiteit dalen respectievelijk stijgen. In het eerste en meest voorkomende geval is de magnetische susceptibiliteit negatief (vgl. 1.3) en noemt men het materiaal **diamagnetisch**. In het omgekeerde geval, wanneer de magnetische susceptibiliteit positief is, spreekt men van paramagnetische materialen.

Wanneer een supergeleidend materiaal zich in zijn supergeleidende toestand bevindt, worden bij het aanleggen van een magnetisch veld eddy-stromen geïnduceerd aan het oppervlak zodanig dat de magnetische flux volledig uitgestoten wordt uit het materiaal. Het repulsieve effect blijft behouden, zelfs wanneer het veld statisch wordt of verdwijnt, omdat de eddy-stromen geen weerstand ondervinden. Dit is het **Meissner-Öchsenfeld-effect**, genoemd naar de twee Duitse fysici die het ontdekten [19].

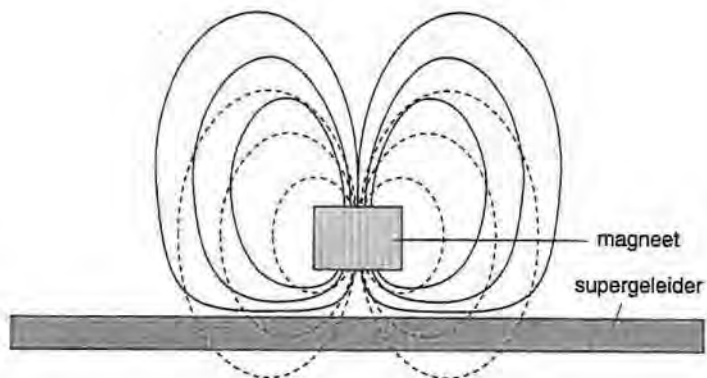


Fig. 1.2 Schematische voorstelling van het veldlijnen-patroon (volle lijnen) bij magnetische levitatie als gevolg van het Meissner-Öchsenfeld-effect.

Omwille van het perfecte diamagnetisme (Uit vergelijking 1.3 volgt dat de magnetische susceptibiliteit -1 is wanneer de magnetische flux B binnenin de supergeleider nul is.) kunnen supergeleidende materialen magneten leviteren (en vice versa) (fig. 1.2) op voorwaarde dat de repulsieve magnetische kracht de gravitationele overtreft.

Zodra het materiaal terug in zijn normale toestand terechtkomt, dringen de fluxlijnen het specimen binnen en verdwijnt het Meissner-Öchsenfeld-effect (stippellijnen in figuur 1.2).

1.1.2.3 Kritische veldsterkte en kritische stroomdichtheid

Wanneer een magnetisch veld waaraan een supergeleider onderhevig is, toeneemt in sterkte, dan nemen ook de supergeleidende eddy-stromen aan het oppervlak toe. Het zal niet verbazen dat er, zoals ontdekt werd door Kammerling-Onnes [20], aan dit proces een limiet verbonden is. Er bestaat een kritische veldsterkte, H_c , waarboven de eddy-stromen niet meer in staat zijn de uitstoot van de magnetische flux in stand te houden. Bijgevolg dringen bij velden sterker dan H_c de fluxlijnen binnen en wordt de supergeleidende toestand van het materiaal tenietgedaan.

Vermits elektrische stroom een magnetisch veld genereert, kan samen met de kritische veldsterkte een kritische stroom en een kritische stroomdichtheid (de kritische stroom per oppervlakte-eenheid waardoor de stroom vloeit) gedefinieerd worden.

Behalve de eddy-stromen, zal ook de stroom die een supergeleider transporteert een magnetisch veld genereren. Er zal dus steeds rekening gehouden worden met de totale stroomdichtheid J in een supergeleider, bestaande uit een bijdrage van de transportstroom, J_t , en de afschermende eddy-stromen, J_e :

$$J = J_t + J_e \quad (\text{Acm}^{-2}) \quad (1.4)$$

Een supergeleider transformeert van supergeleidende toestand naar normaal geleidende toestand wanneer de totale stroomdichtheid groter is dan de kritische stroomdichtheid J_c , welke het kritisch veld H_c aan het oppervlak genereert.

Net zoals de kritische veldsterkte is de kritische stroomdichtheid eigen aan het materiaal en temperatuursafhankelijk. Bovendien zijn beide eigenschappen bij de hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten zeer anisotroop, waardoor ze eerder worden uitgedrukt als vector dan als scalaire vorm.

1.1.2.4 Indringdiepte λ en coherentiellengte ξ

Zoals reeds werd beschreven (paragrafen 1.1.2.2 en 1.1.2.3), is een supergeleider in de supergeleidende fase in staat een magnetisch veld volledig buiten te sluiten dankzij de supergeleidende oppervlaktestromen. In de dunne laag aan het oppervlak waarin deze stromen bestaan, zal onvermijdelijk het magneetveld kunnen binnendringen. De diepte waarover dit gebeurt is afhankelijk van de temperatuur en wordt de *indringdiepte* $\lambda(T)$ genoemd. De gebroeders Fritz en Heinz London (zie ook paragraaf 1.1.3.2) definieerden in hun semi-fenomenologische theorie [21] de indringdiepte als de afstand vanaf het oppervlak waarover het natuurlijk logaritme van de veldsterkte met één eenheid vermindert. Het is de diepte waarover het magneetveld de supergeleider binnendringt vóór de superstromen het kunnen uitstoten.

Volgens de BCS-theorie (zie ook paragraaf 1.1.3.4) vormen de Cooper-paren de elementaire dragers van de weerstandsloze stroom. De BCS-coherentiellengte ξ_0 wordt er gedefinieerd als de afstand waarover de twee elektronen in een Cooper-paar gecorreleerd zijn. ξ_0 geeft zodoende de dimensie van een Cooper-paar aan.

In 1950 definieerden Ginzburg en Landau in hun theoretische benadering [22] de ordeparameter $\Psi(r)$ (zie ook paragraaf 1.1.3.3). Deze complexe functie kan in BCS-termen beschouwd worden als de golf functie van het massacentrum van een Cooper-paar en haar

grootte is bij temperaturen beneden T_c een maat voor de "supergeleidende orde" op positie r in een supergeleider. Bij temperaturen boven T_c is $\Psi(r)$ gelijk aan nul. De Ginzburg-Landau-theorie vermeldt een **temperatuursafhankelijke coherentielengte**, $\xi(T)$, welke de kleinste schaal aanduidt waarover de supergeleidende ordeparameter kan veranderen. Het is dus de kleinste afstand waarover de supergeleider door middel van een golffunctie kan worden vertegenwoordigd. In een zuivere supergeleider en ver van de kritische temperatuur is de BCS-coherentielengte bij benadering gelijk aan de temperatuursafhankelijke coherentielengte.

Bij hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten is de indringdiepte groot (grootte-orde 1000 Å) en de coherentielengte bijzonder kort (ongeveer 10 Å). Bovendien zijn beide karakteristieke lengteschalen anisotroop.

De verhouding $\lambda(T)$ over $\xi(T)$ is bij benadering temperatuurs-onafhankelijk en wordt de **Ginzburg-Landau-parameter**, κ genoemd:

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (1.5)$$

1.1.2.5 *Type I en type II supergeleiding*

In de aanwezigheid van een magnetveld bestaat de energie aan het scheidingsoppervlak tussen een normaal en een supergeleidend gebied uit twee bijdragen: Enerzijds moet extra energie geleverd worden om het magnetveld te verdringen, anderzijds bestaat er een energiewinst als gevolg van de condensatie van elektronen tot supergeleidende paren.

Indien de balans tussen deze twee bijdragen, de oppervlakte-energie, positief is, spreekt men van **type I supergeleiding**. **Type II** supergeleiders zijn gekenmerkt door een negatieve oppervlakte-energie. Bovendien blijkt in dat geval de Ginzburg-Landau-parameter (κ) kleiner te zijn dan $1/\sqrt{2}$. Het is dus de grootte van de Ginzburg-Landau-parameter die bepaalt welk type gedrag een

supergeleider vertoont. In type I supergeleiders is $\lambda(T)$ veel kleiner dan $\xi(T)$. Omgekeerd is $\lambda(T)$ groter dan $\xi(T)$ in type II materialen. Het verschil tussen type I en type II supergeleiders manifesteert zich duidelijk wanneer men hun gedrag in een magneetveld bekijkt:

Type I gedrag

Figuur 1.3 toont een typisch fasediagram voor een type I supergeleider. Beneden de kritische veldsterkte $H_c(T)$ bevindt het materiaal zich in de supergeleidende of Meissner-fase, gekenmerkt door volledige fluxrepulsie. Boven H_c dringt de magnetische flux binnen in het materiaal en wordt de supergeleidende fase vernietigd ter vorming van de normale toestand.

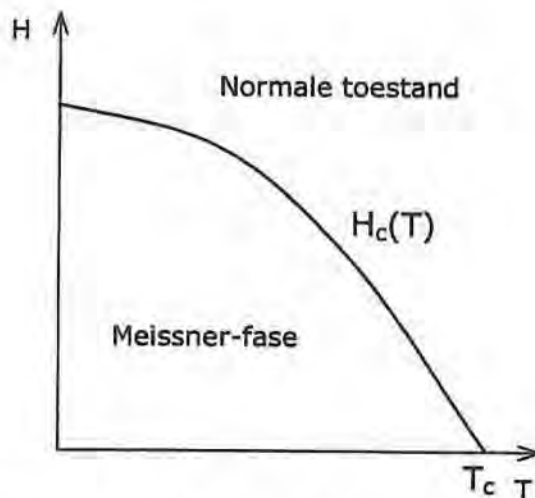


Fig. 1.3 Fasediagram van een type I supergeleider.

Type II gedrag

Een type II supergeleider onderscheidt zich van type I doordat er meerdere kritische veldsterkten bestaan (figuur 1.4):

- (i) Wanneer het veld kleiner is dan het eerste kritisch veld $H_{c1}(T)$, bevindt het materiaal zich in de perfect diamagnetische Meissner-fase.
- (ii) Bij velden groter dan $H_{c1}(T)$ maar kleiner dan $H_{c2}(T)$ wordt de energetisch meest voordelige toestand bekomen wanneer het magneetveld partieel binnendringt. Dit gebeurt onder de vorm van fluxlijnen of vortices, zeer kleine filamenten (diameter van de grootte-orde van ξ) in de normale toestand, waarin het magnetisch veld groot is, omgeven binnen een straal $\lambda(T)$ door afschermende superstromen. Het materiaal is niet meer perfect diamagnetisch omdat de magnetische flux binnenin toeneemt. Deze fase wordt de gemengde fase of *Shubnikov-fase* genoemd. Elke vortex draagt dezelfde hoeveelheid magnetische flux waardoor naarmate het uitwendig veld sterker wordt, het aantal vortices toeneemt.

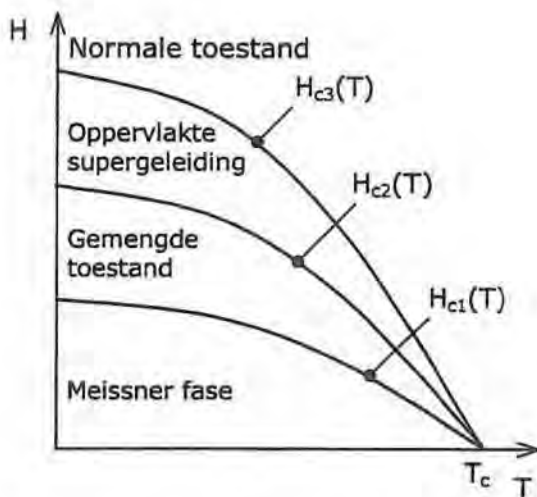


Fig. 1.4 Fasediagram van een type II supergeleider.

- (iii) Vanaf velden sterker dan $H_{c2}(T)$ zijn de vortices zodanig dicht gepakt dat de bulk van de supergeleider volledig normaal wordt, hetgeen betekent dat hier het magnetisch veld volledig binnengedrongen is. Zolang het magneetveld kleiner blijft dan $H_{c3}(T)$ kan binnen een dunne laag aan het oppervlak de supergeleiding evenwel nog standhouden. Men spreekt van oppervlaktesupergeleiding. Deze toestand is evenwel technologisch van weinig belang.
- (iv) Tot slot zal bij velden groter dan $H_{c3}(T)$ het volledige specimen in de normale toestand verkeren, waarbij de magnetische inductie overal gelijk is (op de permeabiliteitsfactor na) aan het uitwendig aangelegde veld.

Figuur 1.5 toont de relatie tussen het aangelegde veld en de magnetische fluxdichtheid voor type I en type II supergeleiders.

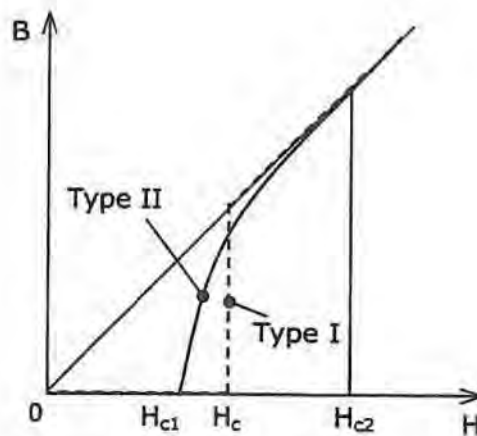


Fig. 1.5 Magnetische fluxdichtheid (B) als functie van het aangelegde veld (H) voor type I en type II supergeleiding bij $T < T_c$.

Uitgezonderd niobium en vanadium vertonen alle zuivere metalen type I gedrag. De meeste legeringen alsook de hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten behoren tot de klasse van type II supergeleiders. Bij deze klasse kan dankzij de partiële fluxpenetratie de supergeleiding nog standhouden bij zeer hoge magnetische velden. De kritische stroomdichtheid is evenwel gerelateerd aan het eerste kritisch veld H_{c1} en is daarboven drastisch beperkt omwille van zogenaamde "weak links" en het onvermogen om de magnetische fluxlijnen behoorlijk te verankeren (zie paragraaf 1.1.2.6).

1.1.2.6 Flux pinning

In de Shubnikov-fase van een type II supergeleider zal reeds bij een bescheiden stroombelasting de weerstandsloze toestand vernietigd worden. De oorzaak hiervan is dat er een kracht werkt tussen de magnetische fluxlijnen en de transportstroom. Deze kracht, ook Lorentz-kracht genoemd, is in staat de vortices in beweging te zetten indien dit niet door andere heersende krachten vermeden wordt. De beweging van fluxlijnen gaat gepaard met dissipatie van energie, waardoor de stroom onderhevig is aan weerstand. Een mechanisme dat de beweging van vortices kan voorkomen wordt **flux pinning** genoemd en betreft de verankering van fluxlijnen: Lokale inhomogeniteiten (onzuiverheidsfasen, roosterdefecten, ...) veroorzaken lokale variaties van de vrije energie van een vortex waardoor bepaalde posities begunstigd worden boven andere. Deze gunstige posities worden de pinningcentra genoemd.

1.1.3 Mechanisme van supergeleiding

1.1.3.1 Gorter en Casimir

Een eerste zinvol model dat in staat was een aantal waarnemingen bij supergeleiders te verklaren, werd ontwikkeld door C. J. Gorter en H. B. G. Casimir in 1934 [23]. Zij poneerden dat in een supergeleider de conductie-elektronen bestaan uit twee interpenetrerende, maar niet interagerende "vloeistoffen". De **normale elektronen** geleiden de stroom bij benadering zoals in metalen en ze kunnen warmte transporteren. De **superelektronen** geleiden stroom zonder weerstand. Ze zijn bovendien perfect geordend, zodat ze geen entropie bezitten en ook geen warmte kunnen geleiden. Vanaf temperaturen kleiner dan T_c behoort de meerderheid van de elektronen tot de supergeleidende groep, waardoor het materiaal supergeleidend gedrag vertoont.

Hoewel niet bewezen kon worden dat de twee soorten elektronen werkelijk bestonden, hield het model lang stand omdat het een aantal fenomenen eigen aan supergeleiding kan verklaren.

1.1.3.2 London en London

De gebroeders Fritz en Heinz London maakten gebruik van de theorie van Gorter en Casimir en stelden een model voor ter beschrijving van de elektrodynamische eigenschappen van supergeleiders [21]. Ze beschreven een supergeleidend materiaal als een **gigantisch atoom** rond de periferie waarvan de supergeleidende elektronen zich **coherent** bewegen en de afschermingsstromen produceren.

Ter vervanging van de wet van Ohm werd een elektromagnetische-veld-vergelijking gepostuleerd waaruit afgeleid kon worden dat zowel het elektrisch als het magnetisch veld exponentieel afnemen vanaf de periferie van het materiaal. Op basis hiervan kon de

indringdiepte worden gedefinieerd, waarvan bovendien de temperatuursafhankelijkheid correct voorspeld kon worden.

Hoewel het model van de Londons niet al te letterlijk dient genomen te worden, heeft het toch belangrijke verdiensten. Vooreerst wordt het coöperatief gedrag van de supergeleidende elektronen beschreven. Verder verklaren ze het Meissner-Öchsenfeld-effect en voorspellen ze het bestaan van de indringdiepte $\lambda(T)$. Bovendien suggereerden zij het bestaan van een **verboden zone** tussen de gevulde energieniveaus (de Fermi-zee) en de onbezette niveaus van een supergeleider (zie 1.1.3.4).

1.1.3.3 Ginzburg en Landau

De fenomenologische theorie van Vitaly Ginzburg en Lev Landau [22] is globaal beschouwd consistent met de London-theorie en geldt specifiek ter verklaring van het gedrag van type II supergeleiders dicht bij T_c . Het basisconcept is de **supergeleidende ordeparameter** $\Psi(r)$. Dit is een soort van golffunctie die de ordening van de superelektronen beschrijft. Wanneer de temperatuur hoger is dan T_c , is $\Psi(r)$ gelijk aan nul. De modulus kwadraat van $\Psi(r)$ is een maat voor de dichtheid van supergeleidende elektronen (n_s) op positie r .

$$|\Psi(r)|^2 = n_s \quad (1.6)$$

Door de vrije energie te expanderen in machten van de ordeparameter en deze vervolgens te minimaliseren, kwamen ze tot de **Ginzburg-Landau-vergelijkingen**. Deze laten toe een uitdrukking te berekenen voor de **karakteristieke lengteschalen** λ en ξ die de Ginzburg-Landau-parameter leveren. Ook de voorwaarden voor type I en type II supergeleiding kunnen hieruit afgeleid worden.

Deze macroscopische theorie kan toegepast worden om de indringdiepte λ , de coherentielengte ξ , de kritische veldsterkten H_{c1} en H_{c2} alsook vele macroscopische eigenschappen te voorspellen,

zelfs van de hoge-temperatuur-cupraatsupergeleiders, waarvoor nog geen correcte microscopische theorie bestaat.

1.1.3.4 De BCS-theorie

In het kader van het onderzoek naar de rol van de atoomroosters in de supergeleiding, werden experimenten uitgevoerd waarbij de metalen vervangen worden door hun isotopen. In 1950 ontdekte men dat de kritische temperatuur afhankelijk is van de gebruikte isotopen in het materiaal. De massa van de nucleï speelt zodoende een rol in het mechanisme van de supergeleiding. Dit nieuwe fenomeen, het **isotoopeffect** genoemd, kon door geen enkele gangbare theorie verklaard worden. John Bardeen, Leon Cooper en Bob Schrieffer slaagden erin in hun **BCS-theorie** een verklaring te bieden.

Het was eerder (o.m. bij de gebroeders London) al duidelijk geworden dat om supergeleiding te verklaren er een soort aantrekkende kracht moet gezocht worden tussen de supergeleidende elektronen. Dankzij de ontdekking van het isotoopeffect, kon het mechanisme van de paarvorming verklaard worden aan de hand van **elektronfononkoppeling**: De dynamische polarisatie van het rooster, waar een elektron doorheen beweegt, zorgt ervoor dat er een tweede elektron in het polarisatiespoor van het eerste aangetrokken wordt. Cooper ontdekte dat wanneer twee elektronen dezelfde snelheid hebben, maar tegengestelde spins en wanneer ze bewegen in tegengestelde richtingen (zie figuur 1.6), de aantrekkende kracht middels het rooster de Coulomb-repulsie overtreft. Deze twee elektronen vormen een **Cooper-paar**, gekoppeld in de momentruimte. De straal van een dergelijk Cooper-paar is van dergelijke grootteorde dat de individuele paren ruimtelijk overlappen. Dit maakt dat hun bindingen coöperatief zijn. Bovendien zijn de externe massacentra van hun bewegingen gekoppeld, zodat elk paar in exact dezelfde toestand verkeert (Dit is mogelijk omdat door paring van fermionen een boson gevormd wordt). Er is

bijgevolg maar één golf functie nodig om de beweging van de Cooper-paren te beschrijven.

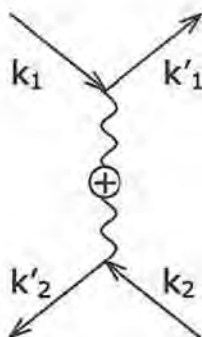


Fig. 1.6 Een elektron, voorgesteld door golfvektor k_1 , interageert met het rooster waardoor dit in een andere vibrationele toestand terechtkomt en k_1 k'_1 wordt. Een tweede elektron zal de initiële vibratietoestand herstellen door op zijn beurt te interageren met het rooster. Via deze uitwisseling van een virtueel fonon zijn k'_1 en k'_2 gekoppeld. Ze hebben dezelfde grootte, maar tegengestelde richting en tegengestelde spin.

Als gevolg van de aantrekkende kracht tussen elektronen, vindt bij het Fermi-niveau een redistributie van energieniveaus plaats, waardoor er een **verboden zone** ontstaat tussen de Fermi-zee en de conductieband, ter grootte van de bindingsenergie van de supergeleidende paren. Deze verboden zone is verantwoordelijk voor vele eigenschappen van supergeleiding en is een mijlpaal in de microscopische verklaring van het fenomeen. Bij temperaturen kleiner dan T_c is een deel van de conductie-elektronen dichtbij de Fermi-zee in Cooper-paren gebonden. De Cooper-paren kunnen onverstrooid doorheen het rooster bewegen omdat bij zulke lage temperaturen de roostervibraties niet in staat zijn de hoeveelheid energie te leveren groter dan hun bindingsenergie. Lokale perturbaties kunnen bovendien geen individueel paar verstrooien daar de Cooper-paren bewegen volgens één enkele coherente beweging. Wanneer de temperatuur groter wordt dan T_c heeft het rooster voldoende energie (fononen) om de verboden zone te overbruggen en de supergeleidende paren te breken. Hierdoor blijven positieve gaten achter in de Fermi-zee en komen elektronen in de geëxciteerde energieniveaus van de conductieband terecht. Bij $0 < T < T_c$ bestaan er dus zowel deze **quasipartikels** (gaten of elektronen

ontstaan door opsplitsing van een Cooper-paar) als supergeleidende elektronen, waardoor de BCS-theorie ook aansluit bij het tweevloeistoffenmodel van Gorter en Casimir (1.1.3.1).

1.1.3.5 Hoge-temperatuur-supergeleiding

De theoretici stonden voor een raadsel toen Chu melding maakte van een kritische temperatuur hoger dan 90 K. Het paringsmechanisme via elektronfononkoppeling - en daaraan gekoppeld de BCS-theorie - kan immers boven 30 K niet standhouden omdat dan de roostervibraties te intens worden om nog te kunnen bemiddelen in de paring van twee elektronen.

Nochtans bewijzen verscheidene experimenten [24] dat ook bij hoge-temperatuur-supergeleiding de ladingen worden gedragen door gepaarde ladingsdragers. De afstand tussen de dragers van een koppel is echter ongeveer 100 keer kleiner dan bij de lage- T_c -supergeleiders (Bij de supergeleidende cupraten is ξ bijzonder klein, van de grootteorde van 10 Å). Een tweede verschil is dat het isotoopeffect nagenoeg afwezig is, waardoor bewezen wordt dat de rol van fononen inderdaad verschillend is.

Er dient dus gezocht te worden naar een **alternatief paringsmechanisme**: Sommigen vermoeden dat magnetische krachten, geassocieerd met de spin van de deeltjes verantwoordelijk zijn. Anderen zoeken de oorzaak nog steeds bij een vorm van lokale polarisatie, maar niet door fononen, doch via ladingstransfer tussen de zuurstof- en de koperorbitalen. Nog anderen denken dat zelfs in de normale toestand al gepaarde ladingsdragers bestaan, die bij de kritische temperatuur een Bose-condensatie ondergaan tot een coherente toestand en pas dan supergeleiding vertonen.

Uit metingen van de Hall-coëfficiënt, die hetzelfde teken draagt als de ladingsdragers, blijkt dat bij praktisch alle hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten de ladingsdragers positief zijn in tegenstelling tot de lage-temperatuur-supergeleiders, waar dit de negatief geladen elektronen zijn. Dit is een aanwijzing dat gaten een

belangrijke rol spelen in het mechanisme van hoge-temperatuur-supergeleiding. Doorgaans ontstaan deze gaten door dopering:

Supergeleidende cupraten zijn gekenmerkt door een gelaagde structuur (zie paragraaf 1.2) waarbij telkens CuO_2 -lagen voorkomen. Het zijn bijgevolg zeer anisotrope materialen. Door de kleine coherentielengte zijn deze lagen bovendien erg zwak met elkaar gekoppeld. Aangenomen wordt dat in deze CuO_2 -lagen het transport van de supergeleidende stroom zich afspeelt. Hiertoe zijn de CuO_2 -vlakken gedopeerd. Meestal gebeurt dit in de tussenliggende lagen. Deze zijn ionisch gebonden en hebben geen vrije ladingsdragers. De dopering (vervangen van bepaalde elementen door kationen met andere lading, inbrengen van interstitiële zuurstoffen, creëren van zuurstofvacatures) wordt daarom opgevangen door de effectieve valentie van Cu te laten variëren waardoor de dragerdichtheid in de CuO_2 -laag verandert. In de YBaCuO supergeleiders bevatten de tussenlagen ook nog Cu-atomen onder de vorm van CuO_x -lagen die bestaan uit Cu-O-Cu-O...-ketens. Zowel de CuO_x -ketens als de CuO_2 -vlakken bevatten vrije ladingsdragers en dragen bij tot de normale geleiding en volgens sommigen ook tot de supergeleiding [25]. In deze materialen wordt de dopering ondermeer opgevangen door de O-inhoud van de ketens te variëren. De cupraten zijn zeer gevoelig aan dopering van dragers en vertonen slechts bij bepaalde dragerconcentraties supergeleiding, waardoor de samenstelling van de supergeleidende fase vaak afwijkt van de stoichiometrische verhouding.

Het gedrag van cupraatsupergeleiders in een magneetveld is essentieel van type II maar het kritische veld H_{c2} is verrassend hoog. Verder werd aangetoond dat er nog wel een verboden zone bestaat, zodat nog steeds kan gesproken worden in termen van excitaties en quasipartikels.

Nog steeds proberen vele theoretische groepen verklaringen te ontwikkelen voor het fenomeen van hoge-temperatuur-supergeleiding. Zelfs de normale toestand van de cupraatsupergeleiders is

in vele gevallen verschillend van het gedrag van een metaal. Mede door het gebrek aan systematisch experimenteel onderzoek naar de eigenschappen in zowel de normale als de supergeleidende toestand alsook omwille van de extreme complexiteit van het fenomeen, worden vandaag noch de theorie, noch de vele experimenten omtrent hoge-temperatuur-supergeleiding volledig begrepen.

1.2 De familie $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n-x}$

In het experimenteel deel van dit doctoraatswerk staan de eigenschappen van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ supergeleider en derivaten hiervan centraal. De $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ maakt deel uit van het systeem $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n-x}$, waarvan drie componenten afzonderlijk bereid kunnen worden, namelijk de $n=0$ component $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123), de $n=1$ component $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ (Y-247) en de $n=2$ component $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y-124). Zoals in alle cupraatsupergeleiders, is de structuur van de $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_{6+n}\text{O}_{14+n-x}$ familie gelaagd en afgeleid van deze van een perovskietstructuur (figuur 1.7)

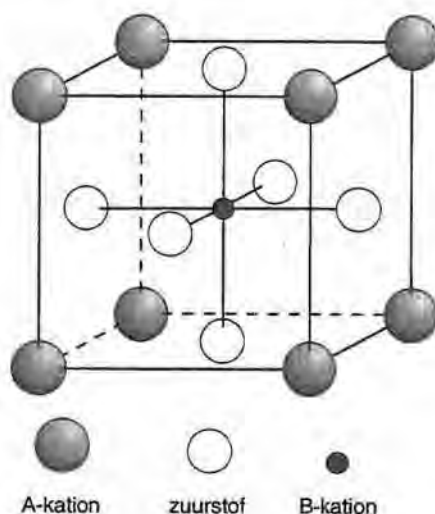


Fig. 1.7 Eenheidscel van een perfecte perovskietstructuur ABO_3

1.2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($n=0$)

1.2.1.1 *Structuur*

De eenheidscel van deze ongetwijfeld meest intens bestudeerde cupraatsupergeleider kan voorgesteld worden als een opeenstapeling van drie zuurstofdeficiënte perovskieteenheidscellen langs de c-as (figuur 1.8) waarbij een Ba- of Y-atoom centraal en de Cu-atomen op de hoekpunten van de afzonderlijke perovskieteenheidscellen gesitueerd zijn. De zuurstofatomen nemen posities op de ribben in.

Wanneer men het perspectief van lagen evenwijdig aan het ab-vlak beschouwt, kunnen lagen met samenstelling BaO, Y, CuO_2 en CuO_x onderscheiden worden.

De lagen met samenstelling CuO_2 bestaan uit vlakken waarbij de koperposities, in dit geval Cu(2)-posities genoemd, een vijfvoudige coördinatie aannemen in de vorm van een vierkante pyramide, waarbij Cu in het basale vlak ligt, gecoördineerd door vier zuurstoffen van de CuO_2 -vlakken, en waarbij de top-zuurstof deel uitmaakt van een boven- of onderliggend BaO-vlak.

De lagen met samenstelling CuO_x bestaan uit ketens van ...Cu-O-Cu-O... die parallel lopen met de b-as. Hier worden de koperposities met Cu(1) aangeduid en worden gecoördineerd door slechts twee zuurstofatomen in het ab-vlak. De Cu-O-binding in deze ketens is relatief zwak. De $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ is dan ook gekenmerkt door een variabele zuurstofstoichiometrie ($7-x$). Bij maximale zuurstofinhoud zijn alle Cu(1)-posities vlak-vierkant gecoördineerd door twee zuurstofatomen uit de ketens en twee uit de BaO-vlakken. Naarmate de zuurstofinhoud vermindert, ontstaan in de CuO_x -lagen zuurstofvacatures waardoor de ketens onderbroken worden. In de meest zuurstofarme fase, is Cu(1) slechts tweevoudig lineair gecoördineerd door de zuurstoffen uit de BaO-lagen, vermits de Cu(1)-lagen geen zuurstof meer bevatten.

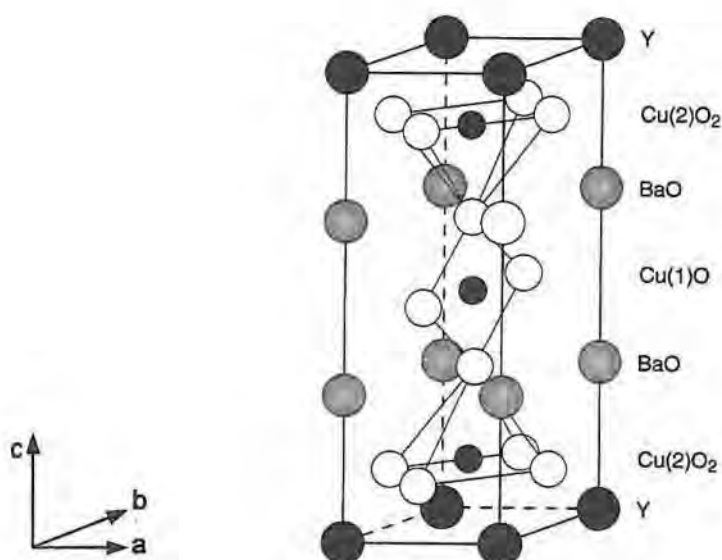


Fig. 1.8 Structuur van orthorhombisch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. De CuO_2 -vlakken zijn niet perfect vlak doch vertonen een zekere "rimpeling".

Afhankelijk van de zuurstofstoichiometrie, onderscheidt men drie verschillende structurele fasen, twee met een orthorhombisch en één met een tetragonaal kristalrooster.

De eerste orthorhombische fase komt voor wanneer $x < 0.25$ en kent een kritische temperatuur van ongeveer 92 K.

De tweede orthorhombische fase heeft een x -waarde tussen 0.25 en 0.6 en een kritische temperatuur van ongeveer 60 K.

De tetragonale fase is niet supergeleidend en komt voor wanneer $x > 0.6$ [26].

De faseovergang gaat gepaard met een lichte distortie van het rooster, waardoor de roosterparameters wijzigen (figuur 1.9).

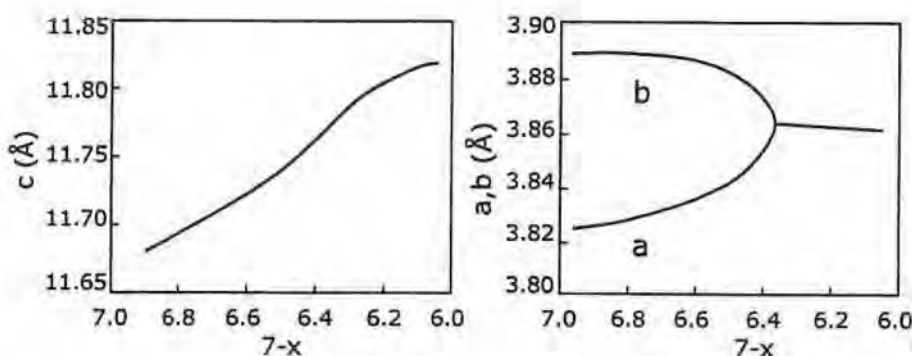


Fig. 1.9 Roosterparameters van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ als functie van de zuurstofinhoud. De overgang van orthorhombisch naar tetragonaal rooster gebeurt bij een zuurstofinhoud $7-x$ van ongeveer 6.4

1.2.1.2 Kritische temperatuur

Supergeleiding in cupraten speelt zich af in de CuO_2 -vlakken en is erg afhankelijk van de concentratie aan ladingsdragers die beïnvloed wordt door dopering van gaten hetzij in de 2p-orbitalen van zuurstof, hetzij in de 3d-orbitalen van koper. De CuO_x -ketens worden beschouwd als ladingsreservoirs met betrekking tot de gatenconcentratie in de geleidende vlakken. De zuurstofconcentratie, die rechtstreeks de gatenconcentratie bepaalt, speelt bijgevolg een grote rol:

In de extreem zuurstofarme tetragonale fase, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ($x=1$), zijn de ketenzuurstoffen lineair gecoördineerd. Dit is de stabiele coördinatie voor een kopervalentietoestand $1+$. De $\text{Cu}(2)$ -atomen in de vlakken nemen dan een valentie van $2+$ aan. Supergeleiding komt niet voor in deze toestand hetgeen een aanduiding kan zijn van het belang van de valentietoestand van koper, zoals verder zal blijken bij toename van de zuurstofinhoud, die daarenboven gepaard gaat met wijzigingen in de structuur van de fase.

In de toestand $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ($x=0.5$) zijn, aangenomen dat alle koperatomen gemiddeld een valentietoestand $2+$ hebben, de ladingen in balans zonder extra gaten. De structuur bevat alternerend ketens van Cu-O-Cu-O en Cu-Cu . Supergeleiding is hier slechts mogelijk bij ongeveer 60 K.

De overgang van tetragonale naar orthorhombische structuur gaat gepaard met de opname van zuurstof in de CuO_x -ketens, waardoor de gatenconcentratie toeneemt en het celvolume verkleint. De kritische temperatuur blijkt evenredig toe te nemen met de reductie in celvolume, met de Cu-O -afstand en met de gemeten dragerdichtheid [27] (zie ook figuur 1.10).

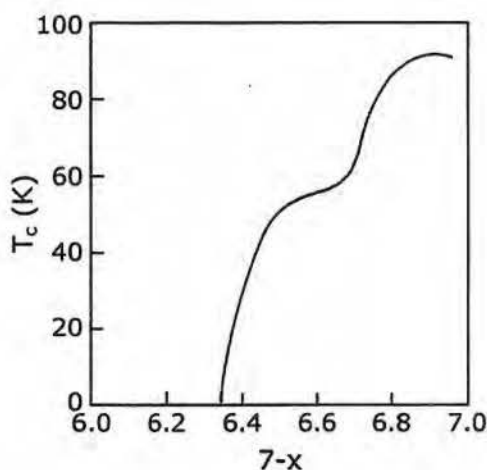


Fig. 1.10 Kritische temperatuur van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Cu}_{7-x}$ in functie van de zuurstofinhoud.

De optimaal gedopeerde orthorhombische toestand heeft een zuurstofconcentratie van 6.9 en is gekenmerkt door een kritische temperatuur van 92 K. Bij een neutrale ladingsbalans is de gemiddelde valentie van de koperatomen $2.3+$ en bijgevolg wordt hier aangenomen dat de koperatomen deels (ongeveer één op drie) een valentietoestand $3+$ aannemen of, anders gesteld, in CuO^+ -eenheden voorkomen. Tijdens de synthese van supergeleidend

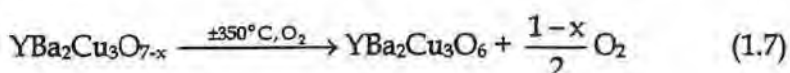
Y-123 dienen de omstandigheden zodanig geoptimaliseerd te worden dat de juiste zuurstofinhoud bekomen wordt om een maximale kritische temperatuur te genereren.

1.2.1.3 Thermische stabiliteit

De instabiliteit van de Cu(1)-O bindingen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wordt duidelijk gereflecteerd in het thermisch gedrag van deze verbinding. De meest directe bepaling van het thermisch gedrag gebeurt via thermogravimetrische analyse (TGA).

De stabiele fase die bij hoge temperaturen gevormd wordt, is de tetragonale fase.

- (i) Wanneer zeer traag afgekoeld wordt in oxiderende omstandigheden, zal in de ketens zuurstof opgenomen worden ter vorming van de orthorhombische fase, die een maximale zuurstofinhoud bereikt bij 350°C à 450°C en deze ook zal behouden bij verder afkoelen tot kamertemperatuur. De orthorhombische fase zal bij opwarmen onder oxiderende omstandigheden vanaf ongeveer 350°C de onstabiele ketenzuurstoffen weer verliezen (vgl. 1.7), waardoor de zuurstofinhoud afneemt en de tetragonale fase gevormd wordt.



- (ii) Wanneer evenwel na de vorming van de tetragonale fase bij hoge temperaturen snel wordt afgekoeld, wordt geen extra zuurstof in de ketens opgenomen en is het deze fase die bij kamertemperatuur resteert. Bij opwarmen in een atmosfeer van zuurstof zal de tetragonale fase zuurstof opnemen vanaf ongeveer 200°C , waardoor de orthorhombische fase ontstaat met een maximale zuurstofinhoud bij 350°C - 450°C . Verder verwarmen resulteert in het verlies van zuurstof uit de ketens (vgl. 1.7). Dit zuurstofverlies is reversibel, hetgeen betekent dat

bij afkoelen het monster opnieuw zuurstof zal opnemen ter vorming van de zuurstofrijke orthorhombische Y-123-fase [28, 29].

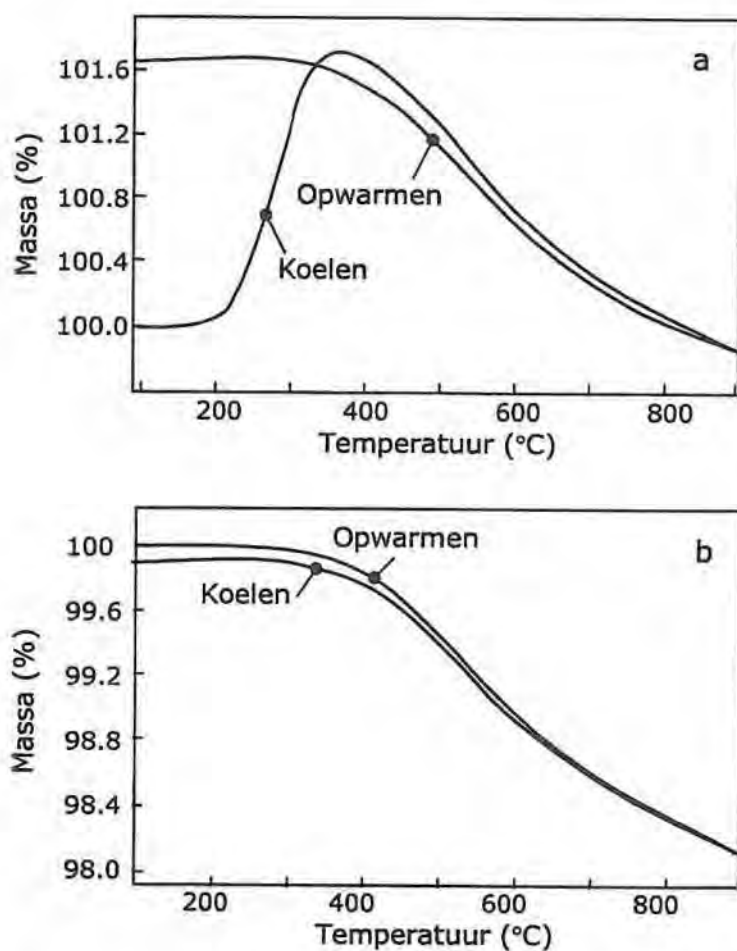


Fig 1.11 Thermisch gedrag (TGA-profiel [28]) van (a) tetragonaal en (b) orthorhombisch YBa₂Cu₃O_{7-x} in oxiderende omstandigheden.

1.2.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($n=2$)

1.2.2.1 Structuur

De structuur van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ fase verschilt van deze van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ doordat de enkelvoudige lagen van CuO_x -ketens vervangen zijn door dubbele lagen, waarbij de tweede laag over $b/2$ verschoven is ten opzichte van de eerste. Hierdoor hebben de Cu(1)-atomen een vlak-vierkante coördinatie met twee gemeenschappelijke zijden. Een belangrijk gevolg is dat de coördinatie van de ketenzuurstoffen vergroot (drie koperatomen i.t.t. twee koperatomen in Y-123) resulterend in een betere orbitaaloverlap met Cu(1) en bijgevolg in een stabielere binding [30].

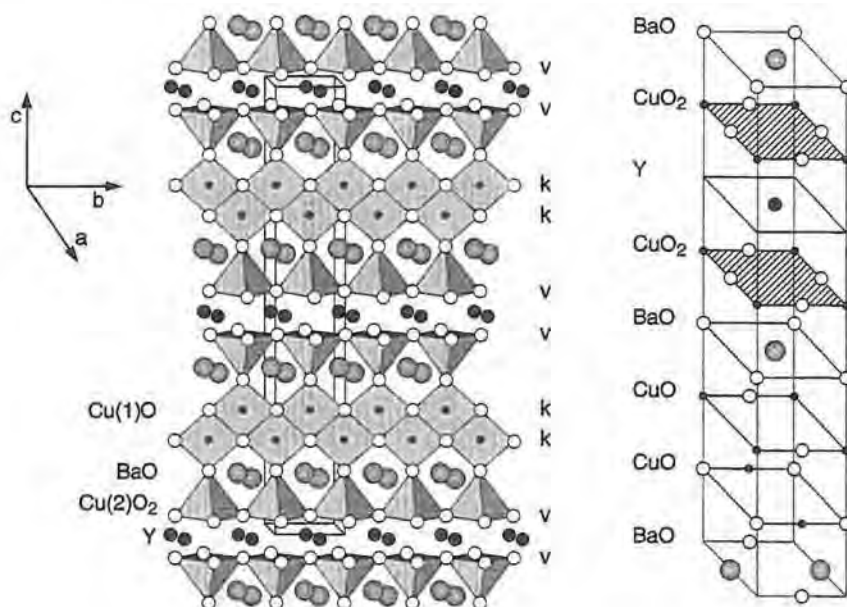


Fig. 1.12 Structuur van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

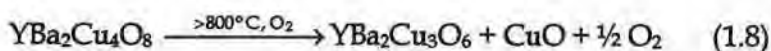
De $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -fase is gekenmerkt door een stabiele en stoichiometrische zuurstofinhoud van acht zuurstofatomen per eenheidscel en komt enkel voor met een orthorhombische kristalstructuur ($a = 3.84 \text{ \AA}$, $b = 3.87 \text{ \AA}$, $c = 27.25 \text{ \AA}$).

1.2.2.2 Kritische temperatuur

Als gevolg van de stabiele zuurstofstoichiometrie is $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ gekarakteriseerd door een vaste kritische temperatuur van ongeveer 80 K. Wanneer men de valenties van Y, Ba en O op respectievelijk 3+, 2+ en 2- fixeert, is de ladingsbalans neutraal indien koper een gemiddelde valentie aanneemt van 2.25+. In gehele getallen uitgedrukt, zou een vierde van de koperatomen een valentie van 3+ in plaats van 2+ aannemen.

1.2.2.3 Thermische stabiliteit

Omwille van de stabielere Cu(1)-O-bindingen in de dubbele lagen met ketens is de zuurstofinhoud in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ongevoelig voor de afkoelprocedure na warmtebehandeling bij hoge temperatuur. De stoichiometrische zuurstofinhoud is stabiel tot aan de ontbindings-temperatuur van de Y-124-fase, boven 800°C [31]. Vanaf ongeveer 850°C (in oxiderende atmosfeer, zie figuur 1.13) ontbindt Y-124 in Y-123 en CuO, waarna Y-123 onmiddellijk de onstabiele ketenzuurstoffen verliest (vgl. 1.8).



Deze ontbindingsreactie is onder de gegeven omstandigheden irreversibel. Het thermisch gedrag zal dus verder bepaald worden door de Y-123-fase (paragraaf 1.2.1.3).

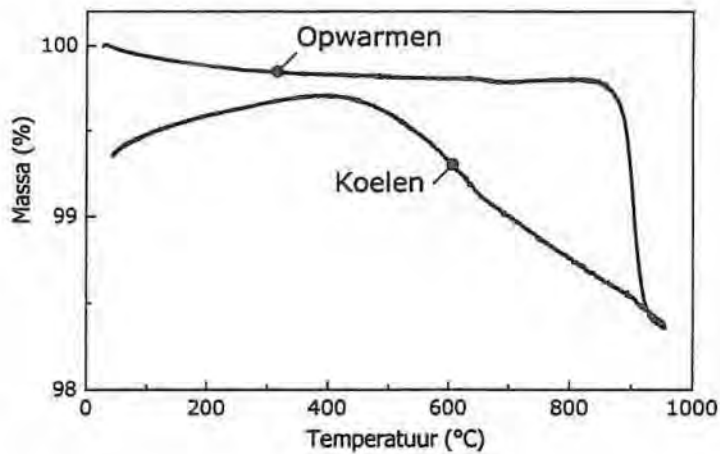


Fig 1.13 Thermisch gedrag (TGA-profiel) van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in oxiderende omstandigheden.

1.2.3 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ ($n=1$)

$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-x}$ werd niet zo intens bestudeerd als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, mede omwille van het feit dat het zeer moeilijk is monofasisch materiaal te bereiden.

1.2.3.1 Structuur

De structuur van de Y-247-fase bestaat uit een alternerende opstapeling langs de c-as van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ en $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ eenheidscellen (figuur 1.14). Ook hier kennen de Y-123-eenheden een variabele zuurstofinhoud.

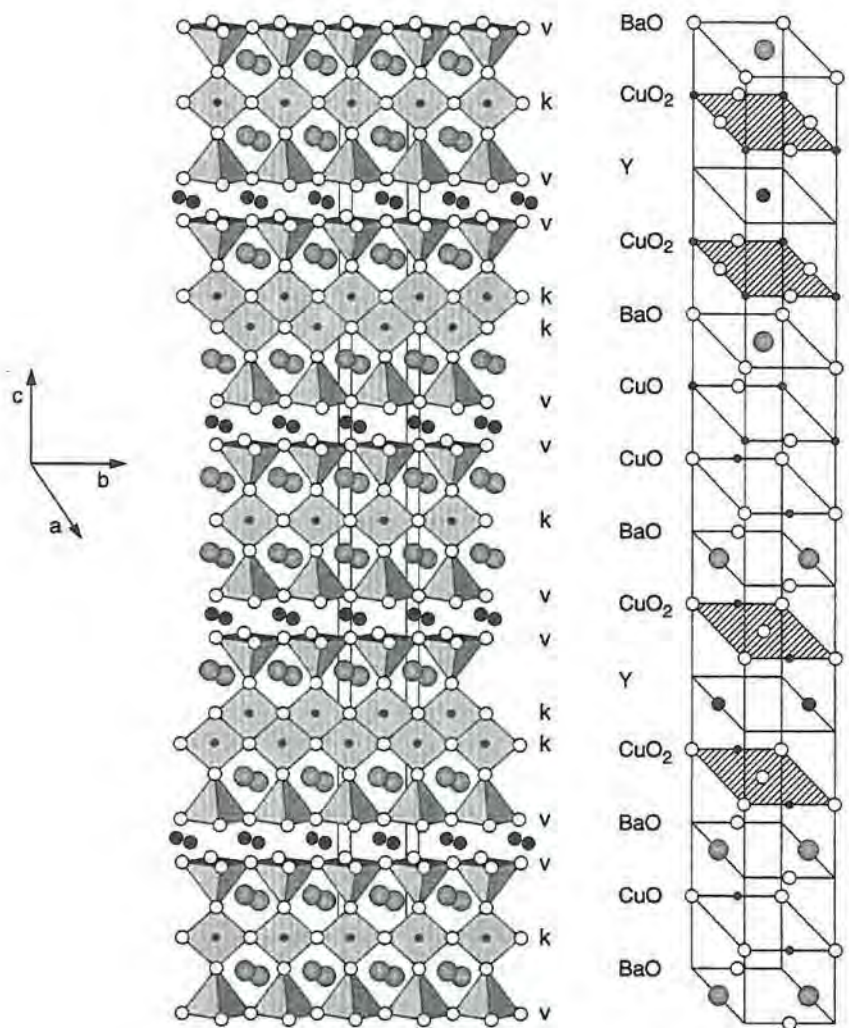


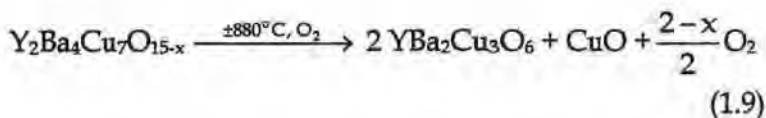
Fig. 1.14 Structuur van $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$

1.2.3.2 Kritische temperatuur

De variabele zuurstofinhoud, en dus ladingdragerconcentratie, zal ook bij Y-247 resulteren in verschillende kritische temperaturen naargelang de zuurstofinhoud. Er worden in de literatuur waarden gerapporteerd van 14 K [32] tot 92 K [33].

1.2.3.3 Thermische stabiliteit

Wanneer de Y-247 wordt verwarmd in een oxiderende omgeving, vertoont het reversibel zuurstofverlies [34] tussen 570°C en 850°C waarbij zuurstof uit de CuO_x -ketens van de Y-123-blokken uitgestoten wordt. Bij verdere verhoging van de temperatuur zal, rond 880°C, de Y-247-structuur ontbinden (vgl. 1.9) in Y-123, CuO en zuurstof [35].



1.3 Synthese van hoge-temperatuur-supergeleidende cupraten

De meeste routen ter bereiding van keramische supergeleiders gaan uit van de synthese van een precursor, die vervolgens aan een geschikte warmtebehandeling onderworpen wordt opdat het multimetaal supergeleidend oxide kan gevormd worden. De thermische behandeling bestaat gebruikelijk uit drie min of meer opeenvolgende processen.

- (i) Tijdens het **calcinatieproces** wordt de precursor thermisch ontbonden tot een mengsel van oxiden onder vrijzetting van vluchtige componenten zoals CO_2 , H_2O , ...
- (ii) Het **sinteren** laat de diffusie van metaalionen toe opdat ze hun juiste plaats in het kristalrooster kunnen innemen. Tijdens het

sinteren zullen de korrels aangroeien en een dichter gepakte structuur aannemen, waardoor de porositeit van het monster afneemt [36].

- (iii) Om de juiste zuurstofstoichiometrie in het eindproduct te bekomen, is het vaak nodig (in het bijzonder voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) het staal bijkomend te annealen. Tijdens dit proces zullen de stoichiometrie alsook de structuur van het kristalrooster verder geperfectioneerd worden.

De manier waarop de precursor bereid wordt, is bepalend voor het verdere verloop van de syntheseprocedure en niet in het minst voor de eigenschappen die het afgewerkte product zal vertonen.

In deze paragraaf zullen enkele veelgebruikte bereidingswijzen voor precursoren toegelicht worden. In de volgende paragraaf zullen bepaalde sol-gelrouten verder uitgediept worden, daar deze in het experimenteel deel van dit werk centraal staan.

1.3.1 Vastefasesynthese

Nog steeds het meest toegepast is de zogenaamd "droge" route of vastefasesynthese. Hierbij worden stoichiometrische hoeveelheden poeders van metaaloxiden, -carbonaten of andere zouten gemengd en grondig gemalen (vaak in een kogelmolen) teneinde de menging te bevorderen en de deeltjesgrootte te reduceren alvorens de thermische behandeling te starten. Omdat de reacties tijdens de warmtebehandeling gebaseerd zijn op interdiffusie van de metaalkationen, gekenmerkt door een trage kinetiek, zijn de deeltjesgrootte en de graad van menging van bijzonder belang: Hoe langer de diffusieafstanden, hoe trager de gewenste fase gevormd wordt. Hierdoor is het vereist dat tijdens de warmtebehandeling nog herhaaldelijk gemalen wordt en dat de warmtebehandelingen langdurig en bij hoge temperaturen gebeuren om volledige reactie te bekomen [37, 38]. Dit maakt deze weliswaar eenvoudige synthesroute redelijk tijdconsumerend. Vermits lokaal soms geen stoichiometrische samenstelling heerst, geeft de vastefasereactie

bovendien vaak aanleiding tot ongewenste fasen. Bijkomende nadelen zijn de niet-uniforme deeltjesgrootte, minder goed sintergedrag, en het gebrek aan flexibiliteit en reproduceerbaarheid van deze methode als gevolg van de beperkte controle over verschillende parameters.

1.3.2 Chemische precursorrouten

De chemische precursorrouten, ook "natte" syntherouten genoemd, vertrekken alle vanuit een oplossing waarin de metaalionen op moleculaire schaal gemengd zijn. Vanuit deze oplossingen worden de precursorpoeders bereid door het neerslaan van de metalen (1.3.2.1), het verdampen van het solvent (1.3.2.2 en 1.3.2.3) of het immobiliseren van de metalen in de oplossing (1.3.2.4), waarbij men tracht de homogene verdeling uit de oplossing te behouden. Van deze intense menging kan men verwachten dat ze resulteert in homogenere precursoren, waarbij de metaalionen over kortere afstanden dienen te diffunderen om de juiste kristalstructuur te vormen. Bijgevolg worden kortere thermische behandelingen - zelfs bij lagere temperatuur - en minder onzuiverheden verwacht.

1.3.2.1 Coprecipitatie

In de coprecipitatie-filtratieprocedure wordt een oplossing van zouten van metaalionen gemengd met een neerslagvormend agens dat gemeenschappelijk is voor al de metalen. Meestal worden organische zuren gebruikt als precipitans, resulterend in neerslagen van vb. tartraten, citraten, oxalaten [31, 39 - 41], maar ook bijvoorbeeld carbonaten [42, 43] of hydroxiden [44 - 46].

In het ideale geval zou effectief "co"-precipitatie plaatsvinden. Dit wil zeggen dat de metalen simultaan neerslaan als een multimetallische kristallijne fase met specifieke elementaire verhoudingen. Meestal zal echter segregatieve precipitatie voorkomen waarbij de afzonderlijke zouten mits zorgvuldige controle van experimentele parameters

(zoals temperatuur, zuurtegraad, ...) simultaan en in de juiste verhouding, doch apart neerslaan en vervolgens coaguleren tot een heterometallisch aggregaat. De precursor wordt bekomen na filtreren, wassen en drogen van het precipitaat.

1.3.2.2 Spuitdrogen

Een geconcentreerde oplossing van metaalzouten, meestal nitraten, wordt eerst verstoven tot een nevel, zodat de verhouding volume/oppervlak van de resulterende druppeltjes optimaal is voor het snel drogen tot poederdeeltjes met de gewenste deeltjesgrootte. Deze nevel wordt vermengd met een drogend dragergas waardoor het solvent uit de druppels verdampt en de nitraten uitkristalliseren. Het dragergas transporteert de precursor naar een oven waar de calcinatie gebeurt en de nitraten omgezet worden in de overeenkomstige oxiden [47, 48].

1.3.2.3 Vriesdrogen

Het vriesdroogproces vertrekt eveneens van een aerosol, bekomen door een metaalzoutoplossing te verstuiven tot kleine druppels. Door te passeren door een koud gas of vloeistof (vb. vloeibaar stikstof, n-hexaan) wordt de nevel vervolgens zodanig snel bevroren dat geen compositionele segregatie of aggregatie kan optreden. In een derde stap wordt het solvent verwijderd door vacuümsublimatie. Het resulterende poeder wordt op kamertemperatuur gebracht en tenslotte gecalcineerd waardoor de zouten ontbinden en omgezet worden in zeer kleine kristallieten van hun respectievelijke oxiden [36, 48].

1.3.2.4 Sol-gelmethoden

Oorspronkelijk refereert de term sol-gel naar het proces waarbij een colloïdale Brownse suspensie geleert doordat de oppervlaktelading de colloïdale deeltjes met elkaar verbindt. In de keramische wereld wordt de term sol-gel gebruikt als een afkorting voor de gelatie vanuit een oplossing, waarin bijvoorbeeld metalorganische componenten (organische liganden gebonden aan een metaal of metalloïd element) zoals alkoxiden of acetaten hydrolyseren en polymeriseren tot een gel [49].

Een sol is gedefinieerd als een colloïdale suspensie van vaste deeltjes in een vloeistof. De deeltjes van de gedispergeerde fase zijn zodanig klein dat de gravitationele krachten verwaarloosbaar zijn ten opzichte van de korte-afstand-interacties zoals Van-der-Waals-krachten en oppervlakteladingen. Door de Brownse beweging die ze vertonen blijven ze homogeen verdeeld over het solvent.

In de meeste sol-gelprocessen voor de bereiding van keramische supergeleiders, wordt evenwel vanuit een heldere oplossing van de startmaterialen vertrokken.

Gelatie resulteert uit verschillende soorten condensatiereacties [50] waardoor de startmaterialen hetzij polymeriseren tot ketens die op hun beurt vernetten en daardoor de aanwezige metaalionen immobiliseren zonder ermee chemisch gebonden te zijn (organisch-polymere sol-gelroute), hetzij geïnduceerd door hydrolyse via chemische bindingen met de metalen vertakkingen vormen en daardoor een organometallisch netwerk opbouwen (metaalalkoxiden en metaalchelaat sol-gelroute, zie paragraaf 1.4), hetzij aggregeren als gevolg van oppervlakteladingen (colloïdale sol-gelroute). Wanneer deze aggregatie of vernetting zo ver gevorderd is dat de verschillende aggregaten of netwerken elkaar raken en een macromoleculair netwerk ontstaat dat dimensies aanneemt ter grootte van de oplossing zelf, is het gelpunt bereikt. De aldus gevormde gel bestaat dan uit een continu vast skelet dat een continue vloeibare fase omsluit.

Nadat de gel gevormd is, kunnen de hydrolyse- en condensatiereacties nog verdergaan waardoor dichtere structuren gevormd worden. Dit proces noemt men **aging** van de gel.

Drogen van de gel zal een groot aandeel van het solvent uit de poriën doen verdampen, waaruit na malen een poedervormige precursor resulteert.

De belangrijkste voordelen van de sol-gelmethode ten opzichte van de vastefasemethode zijn:

- (i) De verhoogde chemische homogeniteit.
- (ii) De kleine en uniforme korrelgrootte waardoor de reactiviteit groot is, de interdiffusieafstanden kort zijn en de sinter-temperaturen en -tijd kunnen verlaagd worden.
- (iii) De verminderde kans op introductie van onzuiverheden, daar niet herhaaldelijk gemalen dient te worden.
- (iv) De flexibiliteit van de methode: Op elk moment doorheen heel het proces kan een veelheid aan parameters aangepast worden teneinde een optimaal resultaat te bekomen.
- (v) De viscositeit van de precursorgel laat toe verschillende vormen te bereiden zoals poeders, draden, films, ...

1.3.3 Oxidatie van een metallisch precursor

Deze synthesesmethode gaat uit van een smelt van de metalen in de juiste stoichiometrische verhoudingen, waaruit een legering wordt gevormd. Deze wordt zeer traag afgekoeld en bij middel van een zuurstofstroom worden de metalen geoxideerd [51].

1.4 De sol-gelmethode

In hetgeen volgt zal dieper ingegaan worden op de sol-gelprocessen die in het praktisch deel van dit onderzoek worden bestudeerd.

De twee sol-gelrouten die in dit werk worden toegepast, zijn beide gekenmerkt door de vorming van een gel waarin de metalen verbonden zijn door (en dus deel uitmaken van) een continu netwerk van verschillende liganden. Afhankelijk van de aard van de startproducten en het solvent waarin gewerkt wordt, maakt men onderscheid tussen een alcoholgebaseerde of metaalalkoxideroute met alkoxiden als startproduct in een organisch solvent (meestal een alcohol) en een watergebaseerde of metaalchelaatroute waarbij metaalzouten worden opgelost in water [52 - 54]. De metaalionen worden door hydrolyse respectievelijk solvatatie gehydroxyleerd en vervolgens via verschillende reacties gecondenseerd tot polymere netwerken, die onder ideale omstandigheden resulteren in de vorming van een gel.

Omdat keramische supergeleiders meestal samengesteld zijn uit drie of meer metalen, zijn de sol-gelsystemen voor deze materialen chemisch zeer complex. Bijzonder weinig is geweten over de theorie van de scheikundige processen, betrokken bij de sol-gelsynthese van deze producten. Zowat de enige theorie die (zij het beperkt) kan toegepast worden om de chemische reacties, betrokken in sol-gelprocessen, te beschrijven, is het **partieelladingsmodel**.

1.4.1 Het partieelladingsmodel

Het partieelladingsmodel voor sol-gelsystemen werd ontwikkeld door J. Livage [53, 55] en zijn medewerkers en laat toe de partiële lading op elk atoom in een verbinding te berekenen en zo voorspellingen te doen aangaande het voorkomen van bepaalde liganden of de mogelijkheid van bepaalde reacties in een sol-gelproces.

Wanneer een binding tussen atomen tot stand komt, zal er een gedeeltelijke ladingstransfer gebeuren, waardoor elk atoom i een positieve hetzij negatieve partiële lading (δ_i) bekomt. De elektronegativiteit (χ_i) van het atoom zal dan veranderen evenredig met de verworven partiële lading [56, 57] :

$$\chi_i = \chi_i^0 + k\sqrt{\chi_i^0} \delta_i \quad (1.10)$$

χ_i^0 is de elektronegativiteit van het neutrale atoom en k een factor die rekening houdt met de gebruikte schaal (voor de Pauling elektronegativiteitschaal is k gelijk aan 1.36). Een stabiele toestand zal bekomen worden wanneer de elektronegativiteiten van de betrokken atomen alle gelijk zijn aan de gemiddelde elektronegativiteit $\bar{\chi}$ van de verbinding [57], gegeven door vgl. 1.11:

$$\bar{\chi} = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{\chi_i} + kz}{\sum_{i=1}^n 1/\sqrt{\chi_i}} \quad (1.11)$$

waarbij n het aantal atomen en z de totale lading zijn van de verbinding. Invullen van vergelijking 1.11 in 1.10 levert de partiële lading δ_i op elk atoom i in een bepaald ligand of verbinding (vgl. 1.12)

$$\delta_i = \frac{\bar{\chi} - \chi_i^0}{k\sqrt{\chi_i^0}} \quad (1.12)$$

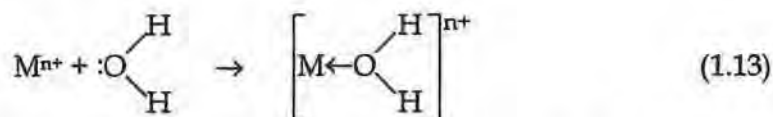
Deze vergelijking laat toe in een verbinding een partiële ladingsdistributie te berekenen.

Het model blijkt redelijk algemeen toegepast te kunnen worden in de studie van zowel organische als watergebaseerde sol-gelprocessen, doch is gelimiteerd omdat geen rekening gehouden wordt met de werkelijke structuur van de verbinding, resonantie-effecten en π -overlap, met brugvorming en met veranderingen van coördinatie die tijdens een chemisch proces kunnen optreden [53].

1.4.2 Watergebaseerde sol-gelroute

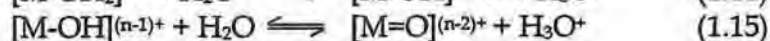
1.4.2.1 Hydroxylatie

Bij watergebaseerde sol-gelrouten wordt vertrokken van een oplossing van metaalzouten in water. Hierbij gebeurt steeds solvatatie van de metaalkationen (M^{n+}) door de watermoleculen:



Transitiemetalen kunnen hierbij een gedeeltelijk covalente binding vormen doordat een ladingsverschuiving optreedt van de niet-bindende orbitaal van water naar de lege d-orbitaal van het metaal. Dit resulteert in een verhoogde zuurheid van het watermolecule.

Afhankelijk van de grootte van de elektronentransfer, bepaald door de lading van het metaal (n^+) en de zuurtegraad (pH) van het solvent, kunnen volgende deprotonatie- of hydrolyse-evenwichten zich instellen:



Er dienen dus drie soorten liganden beschouwd te worden indien men enkel rekening houdt met het kation en het solvent: aqua-liganden (OH_2), hydroxo-liganden (OH) en oxo-liganden (O^2). Omdat de meeste metalen een coördinatiegetal groter dan 1 hebben, kunnen mengvormen voorkomen. De metalen in de precursoroplossing kunnen bijgevolg voorgesteld worden door $[MO_NH_{2N-N}]^{(n-h)+}$ waarbij N het coördinatiegetal van het metaal is en h de hydrolyseverhouding $[H_2O]/[M]$ wordt genoemd.

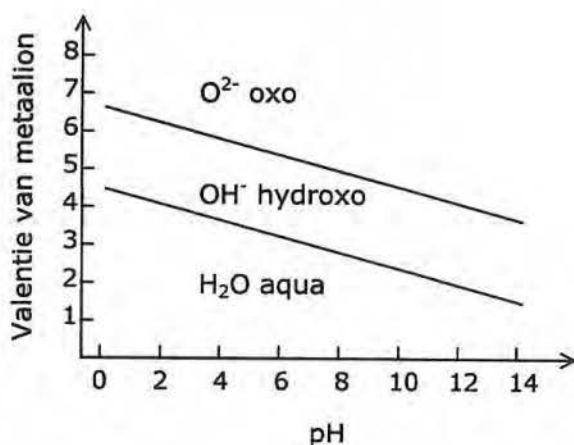


Fig. 1.15 Lading-pH-diagram als illustratie van de verschillende watergerelateerde liganden in functie van de lading van het metaal en pH van de oplossing [53].

Bij vergedreven hydrolyse zullen voornamelijk oxo- en oxohydroxoliganden voorkomen. Aqua- of aqua-hydroxocomplexen komen voor wanneer beperkte hydrolyse heeft plaatsgevonden. De relatieve abundantie van de verschillende watergerelateerde liganden kan via het partieelladingsmodel berekend worden en uitgezet in een lading-pH-diagram (figuur 1.15).

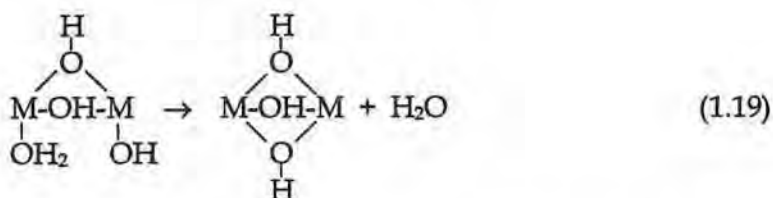
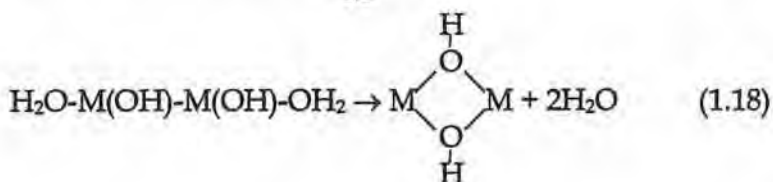
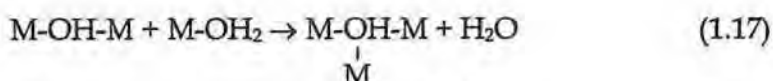
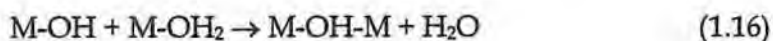
Behalve de liganden, die resulteren uit solvatatie, spelen anionen, afkomstig van de startproducten of de additieven, die meestal onvermijdelijk zijn als katalysator, stabilisator of ter controle van het droogproces, eveneens een belangrijke rol (paragraaf 1.4.2.2).

1.4.2.2 Condensatie

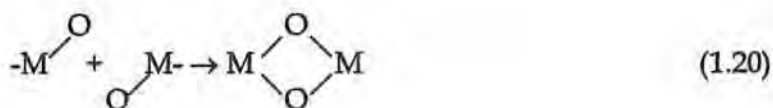
In waterige sol-gel systemen beoogt men de vorming van een amorfe gel te realiseren door verdamping van het solvent water. Gelvorming kan gebeuren via condensatiereacties van de hydroxylgroepen die resulteren uit de solvatatie. Afhankelijk van de coördinatie van het metaal treedt een nucleofiele substitutie- of additiereactie op. Meestal

wordt onderscheid gemaakt tussen de olatie en oxolatie. De reacties worden geschetst in vgl. 1.16-1.23 waarbij enkel de relevante bindingen en liganden worden weergegeven:

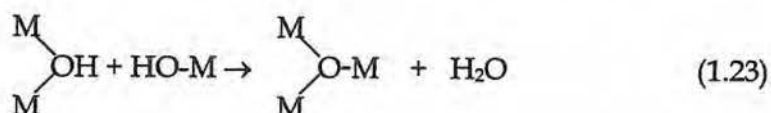
- (i) **Olatie:** condensatie met vorming van hydroxobrug (-OH-) via een nucleofiel substitutiemechanisme



- (ii) **Oxolatie:** condensatie met vorming van een oxobrug (-O-). Wanneer de coördinatie van het metaal onverzadigd is, treedt nucleofiele additie op:



Wanneer de coördinatie van het metaal verzadigd is, gebeurt oxolatie via een nucleofiele substitutiereactie, bestaande uit een nucleofiele additie, met mogelijke katalyse door een base, gevolgd door β -eliminatie die door een zuur gekatalyseerd kan worden.



De condensatiereacties gebeuren evenwel trager dan de deprotonatie- of hydrolyse-acties van de gesolvateerde metaalionen, waardoor bij het verdampen van het solvent meestal metaal-hydroxiden of -oxiden zullen neerslaan vóór gelatie kan optreden. Het is daarom belangrijk de hydrolysesnelheid van de gesolvateerde metaalionen te beperken en daardoor de mogelijkheid te creëren voor het voldoende optreden van de condensatiereacties.

Het gebruik van geschikte chelaatvormende anionen kan dit probleem voorkomen. De organische liganden kunnen door hun coördinerend vermogen de concentratie aan vrij voorkomende metalen in de oplossing verminderen, waardoor minder coördinatie door solvatatie van water zal voorkomen en bijgevolg relatief minder hydrolyse of deprotonatie optreedt.

Bovendien zal de partiële lading op de waterstofatomen van de coördinerende watermoleculen in een chelaatcomplex verminderen, als gevolg waarvan deprotonatie minder waarschijnlijk wordt.

Bij verdampen van het solvent kunnen vervolgens condensatiereacties optreden tussen de niet gehydrolyseerde en de gedeeltelijk gehydrolyseerde species. Het is evenwel onmogelijk om te beschrijven wat er chemisch precies gebeurt [58]. Eén van de redenen is dat thermodynamische data (vb. stabiliteitsconstanten) nodig zijn

in geconcentreerde oplossingen, terwijl deze enkel in verdunde waterige oplossingen gekend zijn.

Liganden die gebruikt worden in sol-gelrouten omwille van hun complexerend, chelaat- of brugvormend vermogen zijn ondermeer citraten [59], ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA) [60], acetaten [61], en combinaties van bijvoorbeeld acetaten en tartraten [62], aangewend in dit werk (hoofdstuk 3).

1.4.3 Alcoholgebaseerde sol-gelroute [63, 64]

De startproducten bij alcoholgebaseerde sol-gelrouten zijn metaalalkoxiden ($M(OR)_n$). Omwille van de sterk elektronegatieve alkoxygroepen, die het metaal in zijn hoogste oxidatietoestand stabiliseren, zijn de meeste metaalalkoxiden zeer reactief ten opzichte van nucleofiele aanval [53, 65].

Hun reactiviteit ten opzichte van water vereist behandeling van alkoxiden in een zeer droge omgeving en vaak ook het gebruik van stabiliserende additieven. Bovendien moeten de startproducten en de experimentele omstandigheden zodanig gekozen worden dat de verschillende alkoxiden gelijktijdig en gecontroleerd hydrolyseren opdat geen segregatie en bijgevolg neerslagvorming optreedt. Dit is in het bijzonder problematisch bij YBaCu-systemen waarbij alkoxiden van yttrium veel sneller hydrolyseren dan deze van koper.

Een tweede probleem bij het gebruik van alkoxiden behelst hun mogelijkheid om oligomeren te vormen. Ze komen vaak voor in verschillende complexe structurele vormen waardoor hun structuur meestal niet gekend is en hun oplosbaarheid in alcoholische solventen bemoeilijkt wordt.

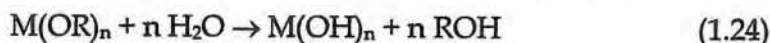
Tenslotte zijn commercieel verkrijgbare zuivere Y-, Ba- en Cu-alkoxiden bijzonder schaars en extreem duur.

Niettegenstaande de praktische moeilijkheden die gepaard gaan met de alkoxidegebaseerde sol-gelchemie, biedt de methode ook bijzondere voordelen en wordt ze steeds meer gebruikt ter bereiding

van supergeleidende oxiden, zoals bewezen wordt door de vele publicaties dienaangaande (paragraaf 3.2.1).

1.4.3.1 *Hydrolyse*

Omwille van het elektropositief karakter van het metaal, in het bijzonder wanneer het een zeldzame-aard- of transitiet metaal betreft, is een alkoxide zeer gevoelig voor nucleofiele aanval. Metaalalkoxiden zullen bijgevolg zeer reactief zijn ten opzichte van water met vorming van hydroxiden of oxiden als gevolg.

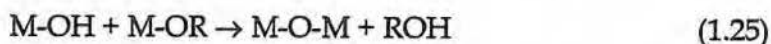


De reactie 1.24 verloopt via een nucleofiel substitutiemechanisme waarbij achtereenvolgens nucleofiele additie, protontransfer van H_2O naar de negatief geladen OR-groep en het uitstoten van de leaving group ROH plaatsvinden. Belangrijke parameters die de reactie beïnvloeden zijn de ladingsverdelingen die de sterkte van het nucleofiel en het elektrofiel bepalen, de coördinatieve onverzadigdheid van het metaal, de zuurheid van het te transfereren proton en de aard van de alkylgroep.

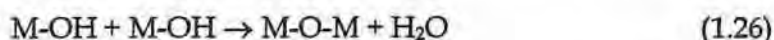
1.4.3.2 *Condensatie*

Zodra via de hydrolyse hydroxogroepen gegenereerd zijn, begint het condensatieproces. Meestal treden beide gelijktijdig op, zodat geen afzonderlijke solvorming gebeurt. Drie competitieve mechanismen kunnen vermeld worden:

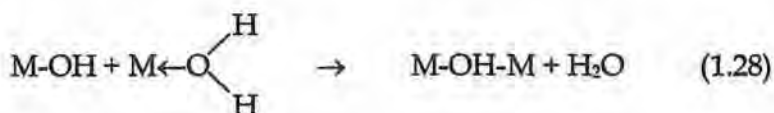
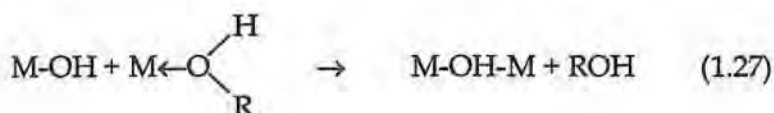
- (i) Alcoxolatie genereert een oxobrug door eliminatie van een alcoholmolecule via hetzelfde mechanisme als de hydrolyse.



- (ii) Oxolatie volgt hetzelfde mechanisme als de alcoxolatie, maar gaat gepaard met de eliminatie van een watermolecule.



- (iii) Olatie kan optreden bij coördinatief onverzadigde metaalionen:



De hydrolyse en condensatiereacties kunnen zowel door een zuur als als door een base gekatalyseerd worden.

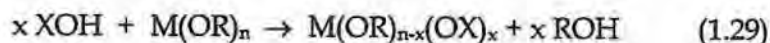
De structuur van het resulterende netwerk is afhankelijk van de relatieve bijdrage van hydrolyse, oxolatie, alcoxolatie en olatie. In het beste geval wordt een gel bekomen. Andere mogelijkheden zijn de vorming van een sol, waarin de oxopolymeren geen macroscopische dimensies aannemen en neerslagvorming door te ver gevorderde hydrolyse of vorming van te compacte structuren.

De controle over de structuur van de bekomen oxopolymeren kan gerealiseerd worden door manipulatie van de chemische reactiviteit van de verschillende systemen. Parameters die hiertoe kunnen bestuurd worden zijn:

- (i) De aard van het solvent
- (ii) De temperatuur
- (iii) Sterische hindering van de alkoxogroepen
- (iv) De hydrolyseverhouding $h = [H_2O]/[M]$
- (v) De aard van de nucleofiele reagentia
- (vi) Het gebruik van katalysatoren
- (vii) Het toevoegen van chemische modificanten.

Veel gebruikte chemische modificanten zijn al dan niet functionele alcoholen [66, 67], anorganische zuren [68] of carboxylzuren [69, 70], chelaatvormende of coördinerende liganden zoals β -diketonen [67, 71 - 73], alcoholamines of ethyleendiamine [70, 74, 75], ...

De modificatie gebeurt meestal via een nucleofiele substitutiereactie tussen het nucleofiele reagens XOH en het metaalalkoxide resulterend in een nieuwe moleculaire precursor (vgl. 1.29):



Eventueel kan ook nucleofiele additie gebeuren (vgl. 1.30).



Een alternatieve manier om het probleem van slecht overeenkomende hydrolysesnelheden te voorkomen, is partiële hydrolyse uit te voeren op het traagst hydrolyserend alkoxide alvorens dit met de andere alkoxiden te vermengen [74] (zie hoofdstuk 3).

1.5 Referenties

- [1] Zie e.g. M. Cyrot en D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and high-T_c materials*, World Scientific Publishing Company, Singapore (1992), A. Bourdillon en N. X. Tan Bourdillon, *High Temperature Superconductors: Processing and Science*, Academic Press Limited, London (1994), J. R. Waldram, *Superconductivity of metals and cuprates*, Institute of Physics Publishing Ltd., Bristol (1996), M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, McGraw-Hill Inc., New York (1996).
- [2] K. Onnes, Proc. Sect. Sci. **14** 113 (1911) 818.
- [3] R. J. Gavaler, Appl. Phys. Lett. **23** (1973) 480.
- [4] J. G. Bednorz en K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B **64** (1986) 189.

- [5] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg en E. A. Rietmann Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 408.
- [6] J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. McKinnon, P. Barboux en G. W. Hull in *Novel Superconductivity*, ed. S. A. Wolf en V. Z. Kresin, Plenum, New York (1987) 7054.
- [7] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao en Z. J. Huang, Science 235 (1987) 567.
- [8] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang en C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- [9] H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang en G. Thomas, Nature 311 (1988) 596.
- [10] J. Karpinski, C. Beeli, E. Kaldis, A. Wisard en E. Jilek, Physica C 153-155 (1988) 660.
- [11] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost en B. Raveau, Zeitschrift für Physik B 68 (1987) 421.
- [12] H. Maeda, Y. Tanaka, F. Masao, K. Togano, H. Kumukara, M. Uehara, S. Ikeda en K. Ogawa, Physica C 153-155 (1988) 602.
- [13] Z. Z. Sheng en A. M. Hermann, Nature 322 55 (1988) 138.
- [14] S. N. Putulin, E. V. Antipov, O. Chmaissem en M. Marezio, Nature 362 (1993) 226.
- [15] S. N. Putulin, E. V. Antipov en M. Marezio, Physica C 212 (1993) 226.
- [16] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo en H. R. Ott, Nature 363 (1993) 56.
- [17] E. V. Antipov, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. J. Capponi, P. Bordet, J. L. tholence, S. N. Putulin en M. Marezio, Physica C 215 (1993) 1.
- [18] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Ziong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert en H. K. Mao, Phys. Rev. B 50 (1994) 4260.
- [19] W. Meissner en R. Öchsenfeld, Naturwissenschaften 21 (1933) 787.
- [20] Onnes, H. K. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 124c (1911).

- [21] F. London en H. London, Proc. Roy. Soc. (London) **A149** (1935) 71.
- [22] V. L. Ginzburg en L. D. Landau, Zh. Eks. Teor. Fiz. **20** (1950) 1064.
- [23] C. J. Gorter en H. B. G. Casimir, Physica **1** (1934) 306; C. J. Gorter en H. G. B. Casimir, Phys. Z. **35** (1934) 963.
- [24] J. R. Waldram, *Superconductivity of metals and cuprates*, Institute of Physics Publishing Ltd., Bristol (1996).
- [25] M. Verma en V. S. Tomar, Physica C **272** (1996) 335.
- [26] J. M. Tarascon et al., *Chemistry of high temperature superconductors*, ed. D.L. Nelson et al., American Chemical Society, Washington (1987).
- [27] I. W. Chen, S. Keating, X. Wu, J. Xu, P. E. Reyes-Morel en T. Y. Tien, Advanced Ceram. Mater. **2** (1987) 457.
- [28] M. Karppinen, L. Niinistö en H. Yamauchi, J. Thermal Anal. **48** (1997) 1123.
- [29] K. Leroy, J. Mullens, J. Yperman, J. Van Hees en L. C. Van Poucke, Thermochim. Acta **136** (1988) 343.
- [30] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki en B. Bucher, Nature **336** (1988) 660.
- [31] J. Mullens, A. Vos, A. De Backer, D. Franco, J. Yperman en L.C. Van Poucke, J. Thermal Anal. **40** (1993) 303.
- [32] E. Kaldis en J. Karpinski, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **27** (1990) 145.
- [33] J. Tallon, D. Pooke, R. Buckley en M. Presland, Phys. Rev. B **41** (1990) 7220.
- [34] D. E. Morris, N. G. Asmar, J. H. Nickel, R. L. Sid, J. Y. T. Wei en J. E. Post, Physica C **159** (1989) 287.
- [35] A. Vos, *Bereiding van keramische oxiden door middel van de oxalaat-coprecipitatiemethode*, Doctoraats thesis, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek (1994).
- [36] T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, San Diego (1996).

- [37] M. K. Van Bael, E. Knaepen, A. Kareiva, I. Schildermans, R. Nouwen, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, C. Quaeyhaegens, D. Franco, J. Yperman, J. Mullens en L. C. Van Poucke, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 82.
- [38] C. N. R. Rao, R. Nagarajan en R. Vijayaraghavan, *Supercond. Sci. & Technol.* **6** (1993) 1.
- [39] E. Knaepen, *Systematische studie van deoxalaatcoprecipitatie route ter bereiding van $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ supergeleiders*, Doctoraats thesis, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek (1998).
- [40] A. Vos, J. Mullens, J. Yperman, R. Carleer, J. Vanhees, L. C. Van Poucke, T. Krekels, G. Van Tendeloo, F. Persyn, I. van Driessche en S. Hoste in *Superconductivity*, Ed. Raveau et al., Technology Transfer Series I.I.T.T.-I.C.M.A.S., Parijs (1991) 85.
- [41] A. Vos, J. Mullens, R. Carleer, J. Yperman, J. Vanhees en L. C. Van Poucke, *Bull. Soc. Chim. Belge* **101** 3 (1992) 187.
- [42] V. R. Palkar, P. Guptasarma, M. S. Multani en R. Vijayaraghavan, *Materials Letters* **11** 5-7 (1991) 199.
- [43] D. H. Chen, T. W. Liu, J. C. Huang, C. H. Cheng, C. T. Chang, S. R. Sheen, T. C. Wang en M. K. Wu, *Materials Letters* **21** (1994) 15.
- [44] I. Schildermans, *Synthese en karakterisering van de precursor en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supergeleider via de hydroxide co-precipitatie methode*, Doctoraats thesis, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek (1998).
- [45] I. Schildermans, M. K. Van Bael, E. Knaepen, J. Yperman, J. Mullens en L. C. Van Poucke, *Physica C* **278** (1997) 55.
- [46] P. Barboux, I. Campion en J. Livage, *Ann. Chim. Fr.* **16** (1991) 447.
- [47] S. Hoste, H. Vlaeminck, P. H. De Ryck, F. Persyn, R. Mouton en G. P. Van der Kelen, *Supercond. Sci. Technol.* **1** (1989) 239.
- [48] T. Olesch, E. Kemnitz en W. Wilde, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 249.
- [49] M. Maric, *Key Engineering Materials* **53-55** (1991) 647.

- [50] Een verhelderend overzicht van de bestaande sol-gelroutes voor de synthese van keramische supergeleiders wordt gegeven in het reviewartikel M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* **6** (1996) 7.
- [51] G. Yurek, J. V. Vander Sande en D. A. Rudman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **99** (1988) 619.
- [52] C. J. Brinker en G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [53] J. Livage, M. Henry en C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* **18** (1988) 259.
- [54] D. R. Uhlmann en D. R. Ulrich, *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, John Wiley and Sons Inc., New York (1992).
- [55] M. Henry, J. P. Jolivet en J. Livage in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Ed. D. R. Uhlmann en D. R. Ulrich, John Wiley and Sons Inc., New York (1992).
- [56] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1463.
- [57] J. Livage en M. Henry in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, ed. J. D. Mackenzie en D. R. Ulrich, Wiley, New York (1988).
- [58] M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* **6** (1996) 7.
- [59] Y. G. Metlin en Y. D. Tretyakov, *J. Mater. Chem.* **4** 11 (1994) 1659.
- [60] A. Gholinia en F. R. Sale, *J. Thermal Analysis* **42** (1994) 733.
- [61] L. F. Admaiai, P. Grange, B. Delmon, M. Cassart en J. P. Issi, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 5817.
- [62] A. Kareiva, M. Karppinen en L. Niinistö, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1267.
- [63] J. Livage in *Chemical Processing of Ceramics*, ed. B. I. Lee en E. J. A. Pope, Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- [64] L. G. Hubert-Pfalzgraf in *Chemical Processing of Ceramics*, ed. B. I. Lee en E. J. A. Pope, Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- [65] L. Hubert-Pfalzgraf, *New J. of Chem.* **11** (1987) 663.
- [66] S. Katayama en M. Sekine, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 683.
- [67] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra en D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978).
- [68] C. Sanchez en F. Ribot, *New J. Chem.* **18** 10 (1994) 1007.

- [69] R. C. Mehrotra en R. Bohra, *Metal carboxylates*, Academic Press, London (1983).
- [70] S. Katayama en M. Sekine, *J. Applied Phys.* **71** 6 (1992) 2795.
- [71] R. C. Mehrotra, R. Bohra en D. P. Gaur, *Metal β -diketonates and allied derivatives*, Academic Press, London (1978).
- [72] Y. Takayashi en H. Naganawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **95** 11 (1987) 1107.
- [73] J. Livage in *Better Ceramics Through Chemistry II*, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark en D. R. Ulrich (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh, PA, **73** (1986)) 717.
- [74] S. Katayama, M. Sekine, *J. Mater. Res.* **6** 8 (1991) 1629.
- [75] P. S. Devi en H. S. Maiti, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 35.

2. Experimentele Technieken

Dit hoofdstuk wordt aangevat met een toelichting van de experimentele technieken die gebruikt worden tijdens de synthese van de te bestuderen keramische oxiden, met name bewerkingen in inerte omstandigheden (paragraaf 2.1), de controle van de metaalconcentraties in de gesynthetiseerde monsters via inductief-gekoppeld-plasma-atomaire-emissie-spectrometrie (ICP-AES zie paragraaf 2.2) en de thermische behandeling van de precursoren in keramische buisovens (paragraaf 2.3).

Om de thermische stabiliteit van de geprepareerde monsters te evalueren of om een idee te vormen over het thermisch ontbindingsproces dat tijdens de warmtebehandeling van de precursor plaatsvindt, worden de monsters onderworpen aan thermogravimetrische analyse (TGA zie paragraaf 2.5), al dan niet gekoppeld aan fourier-transform-infraroodspectrometrie (FTIR) hetgeen de mogelijkheid schept de gassen die tijdens de ontbinding vrijkomen kwalitatief te analyseren (paragraaf 2.6). De FTIR-techniek wordt eveneens aangewend om kwalitatief bepaalde functionele groepen in vaste monsters aan te tonen, vb. liganden in een gel, carbonaat in het eindproduct ... (paragraaf 2.4).

Belangrijk bij de chemische preparatie van keramische oxiden is de controle van de homogeniteit gedurende de syntheseprocedure. Hiertoe kan de morfologie van de monsters op micrometer- tot nanometerschaal gevisualiseerd worden via rasterelektronen-microscopie (SEM) waarbij het gebruik van energiedispersieve x-straalanalyse (EDX) een idee levert over de plaatselijke of globale chemische samenstelling (paragraaf 2.7). Een enkele keer werd

beroep gedaan op de onderzoeksgroep Emat van de Universiteit Antwerpen om op nog kleinere schaal de lagenstructuur van de oxiden in beeld te brengen via hoge-resolutie elektronenmicroscopie (HREM).

De chemische fasen die ontstaan tijdens de oxidatieve warmtebehandeling worden kwalitatief geïdentificeerd via x-straal-diffractiemetingen (XRD zie paragraaf 2.8). Teneinde de resistiviteit en de kritische temperatuur van de geprepareerde monsters te evalueren (paragraaf 2.9) wordt tenslotte een standaard-vierpuntstechniek aangewend.

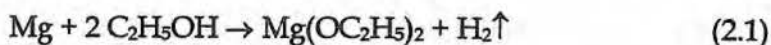
2.1 Bewerkingen in inerte omstandigheden

Gezien de reactiviteit van alkoxiden ten opzichte van zelfs zeer kleine hoeveelheden water, is het vereist gedurende de alcoholgebaseerde sol-gelmethode te werken met extreem watervrije solventen en in inerte atmosfeer.

2.1.1 Superdroog ethanol

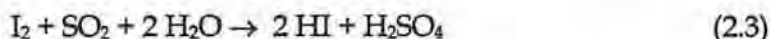
Ethanol wordt gedroogd volgens de methode van Lund en Bjerrum, [1]:

1 liter ethanol wordt gedurende 2 uur gerefluxeerd (vgl. 2.1 en 2.2) op 5 g magnesiumkrullen (Mg), geactiveerd met jood (I₂), en vervolgens afgedestilleerd.



De resterende waterinhoud wordt gecontroleerd via een Karl-Fisher-titratie. Deze methode is gebaseerd op de reactie van SO₂ met een oplossing van jood in een mengsel van watervrij pyridine (C₅H₅N) en

watervrij methanol (CH_3OH). De reactie van water met dit Karl-Fisher-reagens gebeurt zodanig dat één molecule jood verdwijnt voor elke molecule H_2O . Het analyt wordt toegevoegd aan een oplossing van pyridine en methanol die SO_2 en een oplosbaar iodide bevat. Als gevolg van elektrolyse wordt jood vrijgezet en reactie (2.3) treedt op [2].



De gevormde zuren H_2SO_4 en HI worden geneutraliseerd met pyridine. Het eindpunt van de titratie wordt bepaald via een stel elektroden die als biamprometrisch detectiesysteem fungeren en een stroom detecteren zodra vrij jood aanwezig is [3]. Thans zijn pyridine-vrije Karl-Fisher-reagentia commercieel beschikbaar.

De waterinhoud vóór drogen bedraagt 0.07 %. Het superdroog ethanol resulterend uit de droogprocedure bevat 0.004 % H_2O en wordt bewaard over moleculaire zeef 4A.

2.1.2 Handschoenkast

Alle bewerkingen met alkoxiden worden uitgevoerd in een handschoenkast van Shel Lab type Bactron X. De kast is hiertoe permanent gevuld met droog en zuiver stikstofgas (Air Liquide N57, $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) en is zodanig ingesteld dat steeds een lichte overdruk behouden blijft. Een vloeistofmanometer in de kast, gevuld met 1,3-butaandiol laat toe visueel de druk te controleren tijdens bewerkingen. Hoeveelheden blauw zelf-indicerend kiezelgel absorberen sporen water die eventueel kunnen ontstaan via binnengebrachte objecten. Het inbrengen van producten en (gedroogd) glaswerk gebeurt bij middel van een sluis of de open handschoenen die via een automatisch mechanisme met stikstof gespoeld worden.

Wegens de droge, inerte atmosfeer in de handschoenkast kan de statische elektriciteit, opgewekt door wrijving, niet door de lucht

afgevoerd worden. Dit veroorzaakt ernstige praktische storingen o.m. bij elektronische apparaten zoals de balans. Om het wegeen mogelijk te maken, wordt boven de werktafel in de kast een ionisatiestaaf van SIMCO type P-Sh-N geplaatst die, door spanningen van 7000 V te genereren, de stikstofmoleculen in de omgeving ioniseert, waardoor de statische ladingen kunnen afgevoerd worden [4].

2.2 Inductief-gekoppeld-plasma-atomaire-emissie-spectrometrie (ICP-AES) [5]

De elementaire samenstelling van bereide monsters wordt voor alle aanwezige metalen simultaan bepaald via ICP-AES-metingen, uitgevoerd met een Perkin Elmer Optima 3000 toestel. Hiertoe wordt een hoeveelheid verdunde waterige analytoplossing via een peristaltische pomp naar een vernevelkamer geleid alwaar verneveling gebeurt via een Meinhard Cross-Flow pneumatische vernevelaar. Het aërosol wordt door een argonstroom naar het inductief gekoppeld plasma geleid, waar het solvent verdampt en het analyt geatomiseerd wordt. De verschillende atomaire emissielijnen worden vervolgens door een Echelle-rooster simultaan gefocusseerd op de Segmented-array Charged-coupled device Detector (SCD) die hetzij axiaal (volgens de richting van de plasma-as), hetzij radiaal (loodrecht op de richting van de plasma-as) de geëmitteerde intensiteit in functie van de golflengte detecteert. De in dit werk uitgevoerde analyses gebeuren volgens de axiale configuratie, gekenmerkt door een grotere optische weglengte en emissie-intensiteit.

De intensiteit van geselecteerde spectraallijnen (tabel 2.1) wordt voor de verschillende elementen vergeleken met deze uit een calibratiecurve en uitgemiddeld over de verschillende spectraallijnen van drie afzonderlijk bereide analytoplossingen.

De calibratiecurve wordt opgesteld met standaarden, bereid op basis van commerciële standaardoplossingen (1000 ppm in 0.5M HNO₃,

Merck) die verdund worden in dezelfde matrix als het analyt (1v/v% HNO₃, 70%, Baker intra-analyzed ® reagens).

Tabel 2.1 ICP emissielijnen (nm), gebruikt voor kwantitatieve elementen-analyse van Y, Ba en Cu.

Y	Ba	Cu
371.030	233.527	324.754
324.228	230.424	224.700
360.073	413.066	327.396
361.105	252.851	213.598
		222.778

De volgende gemengde standaarden worden bereid voor de bepaling van Y, Ba en Cu:

- (i) 0 ppm Y³⁺, 0 ppm Ba²⁺, 0 ppm Cu²⁺ in 1%v/v HNO₃.
- (ii) 1 ppm Y³⁺, 3 ppm Ba²⁺, 3 ppm Cu²⁺ in 1%v/v HNO₃.
- (iii) 5 ppm Y³⁺, 15 ppm Ba²⁺, 15 ppm Cu²⁺ in 1%v/v HNO₃.
- (iv) 10 ppm Y³⁺, 30 ppm Ba²⁺, 30 ppm Cu²⁺ in 1%v/v HNO₃.

Er dient opgemerkt te worden dat de synthese via de sol-gelroute een gesloten methode is. Indien de hoeveelheden startmateriaal nauwkeurig kunnen gecontroleerd worden en indien geen vluchtige metaalverbindingen ontstaan tijdens de thermische behandeling, is de verhouding van de bij elkaar gevoegde startmaterialen gelijk aan deze van het eindproduct. Zodoende is in theorie elementenanalyse overbodig en wordt ICP-AES enkel uitgevoerd als controle van de metaalverhouding.

2.3 Thermische behandeling in de buisoven

Alle thermische behandelingen (calcineren, sinteren en annealen, zie ook paragraaf 1.3) worden uitgevoerd in horizontale keramische buisovens onder een constante zuurstofstroom van 0.2 Sl/min*. Het te behandelen specimen wordt in een alumina schuitje (6 cm lengte) in het midden van de oven gepositioneerd. Afkoeling onder invloed van de omgeving buiten de oven wordt vermeden door poreuze isolerende stoppen in de buis.

De oven van Hereaus type RO 4/25 is een één-zone-oven, uitgerust met een keramische buis met een diameter van 38 mm waarrond over een gebied van 25 cm een weerstand is gewikkeld. De temperatuur binnenin de oven kan geprogrammeerd worden in verschillende stappen via een FGH series PID Controller.

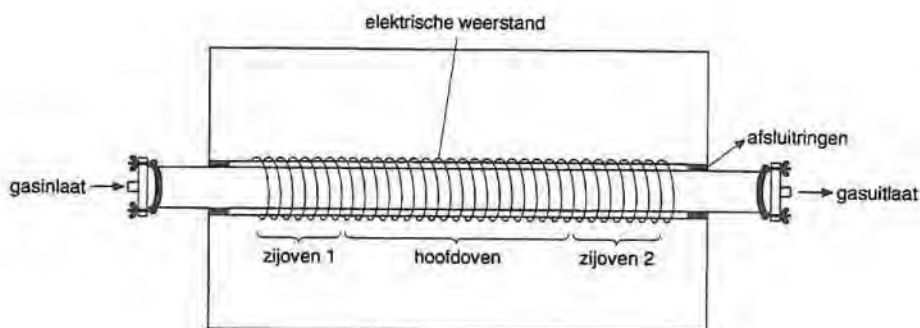


Fig. 2.1 Schets van de Carbolite drie-zone keramische buisoven.

De oven van Carbolite type TZF 12/65/550 (fig. 2.1) is een drie-zone-oven waarbij een verplaatsbare buis met diameter 38 mm in een vaste buis met diameter 50 mm kan geschoven worden. Drie wikkelingen (hoofdoven, zijovens 1 en 2) kunnen afzonderlijk geprogrammeerd

* Sl/min = Standaard (25°C en 1 atm) liter per minuut.

worden (2416 PID Controller) teneinde een grote zone van constante temperatuur (20 cm) in de buis te realiseren.

De ovens worden geijkt [6] in dezelfde experimentele omstandigheden als deze waarin de warmtebehandelingen gebeuren en dit met behulp van een thermokoppel binnenin de oven (Thermoax TKI 10/100/NN thermokoppel en Keithley Voltmeter) ter hoogte van de positie van het specimen.

2.4 Fourier-transform-infraroodspectrometrie (FTIR)

Via infraroodspectrometrie worden vibrationele overgangen van moleculen geregistreerd waarbij het dipoolmoment tijdens de vibratie verandert. De absorptie of de transmissie van de infraroodstraling wordt gemeten in functie van de energie (uitgedrukt als golfgetal $\bar{\nu}$ in cm^{-1}) waarbij de transitie gebeurt.

Vibratiespectra van vaste stoffen (gedispergeerd in KBr-pellets) worden opgenomen met een Bruker IFS 48 spectrometer, uitgerust met een Global bron, een KBr beamsplitter en een gedeutereerde triglycine sulfaat (DTGS) pyro-elektrische detector. De metingen worden uitgevoerd tussen 4000 cm^{-1} en 400 cm^{-1} met een resolutie van $2\text{--}8 \text{ cm}^{-1}$ waarbij telkens 32 of 64 scans worden geregistreerd. Dankzij de fouriertransformatiemethode, waarbij de intensiteit van alle golflengten gelijktijdig gemeten wordt in functie van de tijd (In tegenstelling tot de dispersieve methode waar het hele golflengtegebied achtereenvolgens dient doorlopen te worden) kunnen spectra snel gegenereerd worden, waardoor het zinvol is het toestel te koppelen aan de gasuitlaat van bijvoorbeeld een TGA-apparaat (zie paragraaf 2.5).

2.5 Thermogravimetrische analyse (TGA)

2.5.1 Principe van TGA

Bij thermogravimetrische metingen wordt een monster (Om interferentie door diffusie of een temperatuursgradiënt in het monster te voorkomen, wordt zo weinig mogelijk staal gebruikt: ongeveer 10 mg bij standaard metingen, ongeveer 20 mg bij gekoppelde metingen (paragraaf 2.6)) in een kwarts of platina pannetje, hangend aan een zeer gevoelige balans in een kwartsbuis, verwarmd aan een geprogrammeerde snelheid en onder een gecontroleerde gasstroom (meestal 50-60 ml/min). De experimenten worden uitgevoerd met een geoptimaliseerd conventioneel toestel van TA instruments type TGA 951-2000 [7] of een TA Instruments Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyser [8], welke gebruik maakt van een secundaire inerte gasstroom (He 40 ml/min) die de balanskamer vrijwaart van oxiderende dampen, afkomstig uit de verticaal opgestelde ovenruimte.

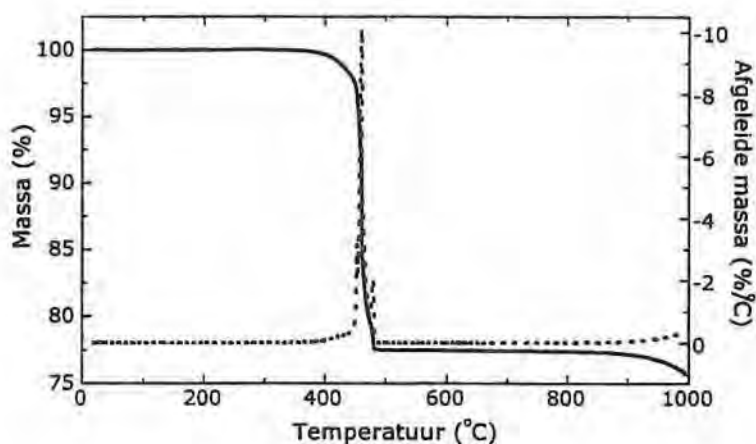


Fig. 2.2 Thermogram van $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in droge lucht; — Massa (TGA), - - - Eerste afgeleide van de massa naar de temperatuur (DTG).

De massa van het monster in functie van de temperatuur, gemeten aan een thermokoppel (Platinel II) vlak boven het monster, wordt continu geregistreerd en levert het thermogram (fig. 2.2).

Een thermogram verschaft informatie over de ontbinding van een product alsook over de thermische stabiliteit van supergeleiders (zie paragraaf 1.2).

2.5.2 Hoge-resolutie thermogravimetrische analyse

Indien de hoge-resolutie functie van de TA Instruments Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyser wordt geactiveerd, zal, afhankelijk van de ingestelde parameters voor gevoeligheid en resolutie, de opwarmsnelheid dynamisch en continu aangepast worden aan veranderingen in de snelheid van het massaverlies. De hoge-resolutie optie laat daarom toe de verschillende ontbindingsstappen beter te scheiden en beperkt de reactiesnelheden. Een gevolg is dat maximaal massaverlies bij lagere temperaturen dan bij een conventionele meting geobserveerd wordt.

Een bijkomend voordeel van deze apparatuur behelst de kleine hoeveelheid staal, nodig voor een accurate meting (ongeveer 5 mg is voldoende). De temperatuursgradiënt in het specimen alsook de verandering van de diffusie van ontbindingsproducten kan hierdoor geminimaliseerd worden.

2.6 Gekoppelde TG-FTIR-metingen [9]

De gasuitlaat van de oven van het conventionele TGA-toestel, gebruikt in dit werk (2.5) is gekoppeld aan het FTIR-toestel (Bruker IFS 48, zie 2.4). De configuratie laat toe dat de gassen die vrijgesteld worden tijdens een TGA-experiment via het dragergas doorheen een verwarmde (200°C) transportlijn naar een gascel in het FTIR-toestel geleid kunnen worden, alwaar hun vibratiespectrum on-line geregistreerd wordt. De detector die gebruikt wordt in combinatie met de gascel is een kwik-cadmium-tellurium (MCT) fotogeleidende

cel, gekoeld met vloeibaar stikstof. De optische vensters van de gascel zijn vervaardigd uit KBr.

Vanaf het moment dat de TGA-opname start, worden continu infraroodspectra gegenereerd (ongeveer 1 spectrum per 30 seconden indien 32 scans worden uitgevoerd) waardoor in functie van de tijd (lineair gerelateerd met de temperatuur) de verschillende functionele groepen, behorend tot de vrijgestelde gassen, kwalitatief geïdentificeerd kunnen worden.

2.7 Rasterelektronenmicroscopie (SEM) en energie-dispersieve x-straalanalyse (EDX) [10, 11]

Via rasterelektronenmicroscopie kan het oppervlak van een monster in beeld gebracht worden, waarbij vergrotingen tot 100000 maal mogelijk zijn. Het toestel dat in dit werk gebruikt wordt, is een Philips XL-30 FEG apparaat, uitgerust met een EDX-detector van EDAX met een superultradun polymeervenster. De optische kolom en de specimenruimte van de elektronenmicroscop bevinden zich in een toestand van hoog vacuüm om storende nevenverschijnselen zoals verstrooiing van de elektronenbundel, versnelde oxidatie van het filament, contaminatie van het monster en willekeurige elektrische ontladingen te vermijden.

Een fijn gefocuseerde elektronenbundel (Schottky emitter: W-filament met ZrO-reservoir, versnelspanning 0 - 30 kV) rastert het specimen, dat op een goniometrische staalhouder geplaatst is. Door de interactie met de primaire elektronenbundel ontstaan verschillende fysische effecten. Elk ervan kan aangewend worden voor beeldvorming op voorwaarde dat een geschikt meetapparaat de omzetting in een verwerkbaar elektrisch signaal mogelijk maakt.

Het versterkte signaal van een geselecteerde detector controleert op zijn beurt de intensiteit van een kathodestraalbuis van een monitor met gesynchroniseerde rastering. Het oplichten van een pixel op het scherm staat dus rechtstreeks in verband met de intensiteit van het

geselecteerde interactie-effect op het corresponderende punt in het staal.

Na het vervolledigen van een rasterperiode resulteren de opgenomen data in een beeld van het specimen.

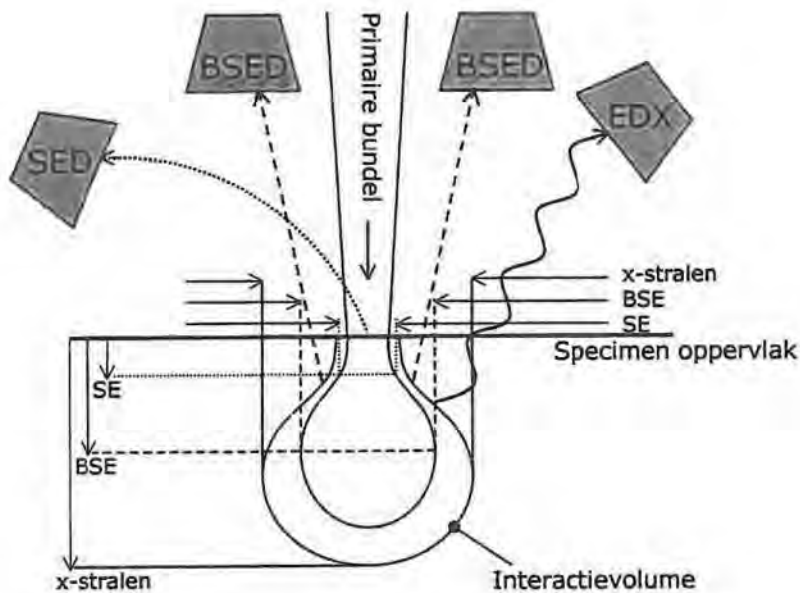


Fig. 2.3 Illustratie van het interactievolumen en de detectie van verschillende soorten straling, gebruikt voor beeldverwerking in een rasterelektronen-microscop. De laagenergetische secundaire elektronen (stippellijn) worden vanuit verschillende richtingen afgebogen naar de secundaire elektronen detector (SED) die naast het staal geplaatst is. De naar omhoog gereflecteerde BSE-straling (onderbroken lijn) wordt boven het staal door de terugverstrooide elektronen detector (BSED) gedetecteerd. Een EDX- detector detecteert de x-stralen (volle lijn).

De gebruikte werkmodes worden onderscheiden naargelang de beeldverwervende straling (fig. 2.3) en de overeenkomstige detector.

BSE (Backscattered Electrons) terugverstrooide elektronen:

Elastische en quasi-elastische botsingen resulteren in verstrooiing van elektronen met ongeveer dezelfde energie als de primaire bundel. Ze hebben bijgevolg een relatief groot interactievolume. De signaalintensiteit is evenredig met het atoomnummer Z , waardoor zware elementen een lichter beeld op het scherm genereren. Terugverstrooide elektronen zijn bijgevolg belangrijk om compositorische beelden te genereren van bij voorkeur gepolijste stalen.

SE (Secondary Electrons) secundaire elektronen:

De primaire bundel kan op verschillende manieren energieverlies lijden waardoor secundaire elektronen ontstaan (vb. door inelastische botsingen, door relaxatie van geëxciteerde specimen-atomen, ...) Omdat secundaire elektronen laagenergetisch zijn, kunnen slechts deze uit een dun laagje van het oppervlak het specimen verlaten en de detector bereiken, waardoor ze informatie bevatten over de oppervlaktetopografie met een relatief goede ruimtelijke resolutie.

X-stralen - Energiedispersieve x-straalanalyse (EDX)

X-stralen worden vrijgesteld bij relaxatie van de binnenste elektronen van een element nadat ze door de "primaire" elektronenbundel zijn geëxciteerd.

De energie van de x-stralen is gerelateerd aan deze van de elektronische overgangen die ermee gepaard gaan en bijgevolg specifiek voor een bepaald element. De intensiteit bij elke spectraallijn (figuur 2.4) is daardoor een maat voor de concentratie van het element in het interactievolume van het bestraalde gebied.

De detectie van de x-stralen gebeurt met een EDX-detector (EDAX) met superultradun polymeervenster, waardoor ook de straling van lichte elementen kan geregistreerd worden.

Het is evenwel niet mogelijk om in één meting simultaan alle elementen nauwkeurig te bepalen, mede door het gebrek aan

standaarden. Bovendien zijn, niettegenstaande de software uitgerust is met een ZAF-correctiepakket (atomaire excitatie (Z), zelf-absorptie van x-stralen (A), secundaire fluorescentie (F)), de gemeten atomaire concentraties slechts correct binnen een redelijk grote marge. EDX wordt bijgevolg als semi-kwantitatieve techniek geëvalueerd.

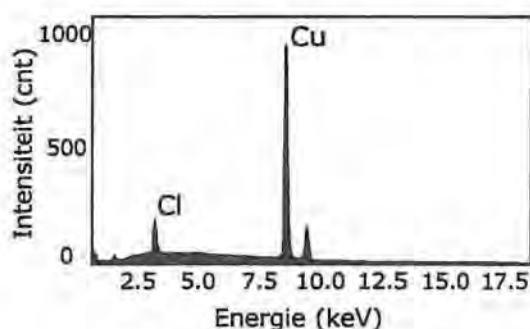


Fig. 2.4 Illustratie van een EDX-spectrum van met chloor gecontamineerd kopermethoxide. De concentratie van een bepaald element wordt berekend op basis van het oppervlak van de corresponderende spectraallijnen.

Het monster is meestal een poeder of een gepolijste pastille (diamanten polijster) en is geaard door een geleidend adhesief (koolstoflijm of zilverlak). Slecht geleidende monsters worden bedekt met een dunne film koolstof om elektrische oplading te verhinderen.

2.8 X-straaldiffractie (XRD) [12]

Wanneer x-stralen met een golflengte λ onder een bepaalde hoek invallen op een monsteroppervlak, zullen ze verstrooid worden door het monster. De Bragg-wet levert de voorwaarde voor constructieve interferentie tussen de bundels, verstrooid aan de verschillende roostervlakken, namelijk wanneer het weglengteverschil tussen de

verstrooide bundels gelijk is aan een geheel aantal golflengten. Een maximale intensiteit zal gemeten worden in die richtingen θ waarvoor de Bragg-wet (vgl. 2.4) geldt:

$$2d_{hkl}\sin\theta_n = n\lambda \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (2.4)$$

d_{hkl} is de afstand tussen de verstrooiende vlakken met Miller-indices h , k en l , loodrecht op de verstrooiingsvector $\vec{q}$ (het verschil tussen golfvectoren van de gereflecteerde en de invallende bundels) en n de orde van de diffractie.

De verstrooide intensiteit in de richting van $\vec{q}$ is evenredig met de modulus kwadraat van de structuurfactor, die de structuur van de eenheidscel beschrijft.

Het diffractiepatroon (intensiteit in functie van de diffractierichting) levert dus informatie over de kristalstructuur van de aanwezige fasen in het monster (de diffractierichtingen) alsook over de configuratie van de atomen in de roosterpunten van hun eenheidscel (diffractie-intensiteiten).

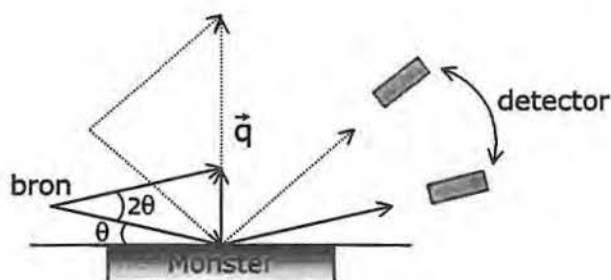


Fig. 2.5 Geometrische opstelling van een θ - 2θ -meting: De hoek θ , waaronder de verstrooide straling gedetecteerd wordt, is gelijk aan deze tussen de invallende straling en het monsteroppervlak. De hoek tussen de doorgaande en de verstrooide bundel is 2θ .

Gekende fasen kunnen geïdentificeerd worden door de diffractiepatronen te vergelijken met referentiespectra, gecatalogeerd in databanken [13].

Behalve fase-identificatie worden de x-straalgegevens aangewend voor het schatten van de roosterparameters van de eenheidscel van de onderzochte structuur:

Roosterparameters kunnen berekend worden op basis van de positie en de Miller-indices van geïsoleerde pieken van de betreffende fase.

Met de in dit werk gebruikte experimentele opstelling kunnen de piekposities niet voldoende nauwkeurig bepaald worden (mede omdat in de meeste gevallen verscheidene diffracties mogelijk overlappen met deze van onzuiverheidsfasen) om via mathematische computerprogramma's de indicering te laten uitvoeren. Desondanks kunnen bepaalde diffracties éénduidig worden toegekend aan de beoogde structuur. Voor een orthorhombisch rooster geldt (vgl 2.5):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

waarbij h , k , en l de Miller-indices zijn van de diffractie behorend bij interplanare afstand d_{hkl} en a , b en c de roosterparameters van de eenheidscel.

Wanneer drie geïsoleerde diffracties worden gekozen, kan via een stelsel van vergelijkingen (2.5) het stel roosterparameters handmatig doch arbitrair berekend en geëvalueerd worden, bijvoorbeeld in functie van de substitutie van bepaalde elementen in een structuur (zie hoofdstuk 4).

Exactere bepalingen op basis van meerdere diffracties kunnen eveneens via mathematische computerprogramma's gebeuren op voorwaarde dat een relatief groot aantal (ongeveer 20) diffractieposities nauwkeurig kan bepaald worden en eenduidig toegekend aan de te onderzoeken structuur.

X-straaldiffractiepatronen worden opgenomen met behulp van een standaard Siemens D5000 poederdiffractometer in een θ - 2θ -configuratie (fig. 2.5). De x-stralen worden opgewekt door een Cu-

anode waarna het K_{α} -doublet ($K_{\alpha1} + K_{\alpha2}$) geselecteerd wordt met behulp van een secundaire grafietmonochromator. Een wiskundige procedure, opgenomen in het softwarepakket, elimineert de $K_{\alpha2}$ -component, waardoor de gegenereerde spectra de diffracties van monochromatische straling ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) vertonen.

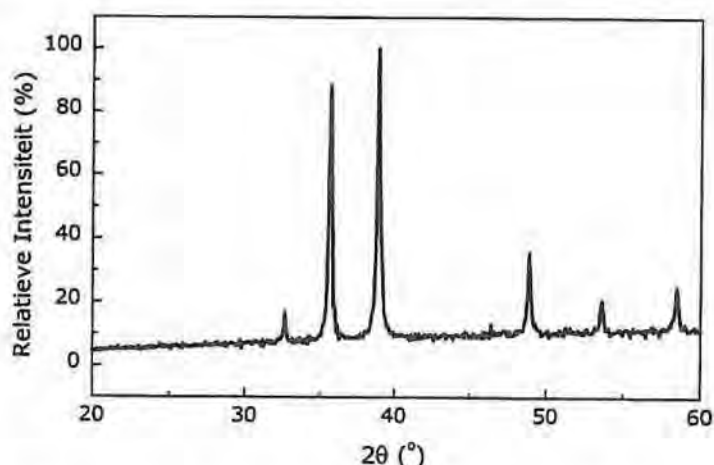


Fig. 2.6 Voorbeeld van een XRD-patroon van CuO-poeder.

De monsters zijn hetzij poeders, hetzij gesinterde pellets en worden op een roterende aluminiumtafel aangebracht in een silicium-éénkristal respectievelijk kunststoffen monsterhouder. Bij standaardmetingen wordt de hoek 2θ van 10° tot 100° gevarieerd in stappen van 0.1° waarbij de intensiteit van de gediffracteerde bundel telkens gedurende 4 seconden wordt geregistreerd (fig. 2.6) met behulp van een scintillatiedetector.

2.9 Vierpuntsresistiviteitsmetingen [14]

De experimentele opstelling om de resistiviteit te meten in functie van de temperatuur werd ontwikkeld in samenwerking met dr. Y.

Khan en is gebaseerd op de vierpuntmethode van Van der Pauw [15]. Deze laat toe met behulp van vier contacten (twee voor de stroom en twee voor de spanning) de resistiviteit te meten zonder invloed van contactweerstand:

Wanneer een gekende stroom I doorheen een staal passeert en de hieruit resulterende spanningsval V wordt gemeten, dan kan uit de wet van Ohm de weerstand R en bijgevolg ook de resistiviteit ρ van het staal berekend worden (vgl. 2.6):

$$\rho = R \frac{A}{l} = \frac{V}{I} \frac{\bar{b} \cdot d}{l} c \quad (\text{Ohm.cm}) \quad (2.6)$$

Hierbij is (fig. 2.7) l de afstand tussen de potentiaalcontacten, A het oppervlak bepaald door d en $\bar{b}$, respectievelijk de dikte van het monster en de gemiddelde breedte tussen de potentiaalcontacten (het monster is in deze opstelling steeds een schijfvormige pastille met 8 mm diameter en een dikte van ongeveer 1 mm, uniaxiaal bij 5 ton geperst en vervolgens gesinterd).

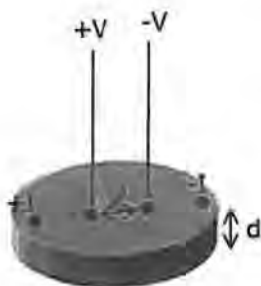


Fig. 2.7 De correctiefactor c is bij benadering gelijk aan 1 wanneer de potentiaalcontacten in een homogeen elektrisch veld gepositioneerd zijn, i.e. wanneer hun onderlinge afstand relatief klein is ten opzichte van deze tussen de stroomcontacten. De gemiddelde breedte kan bij kleine l gelijkgesteld worden aan de diameter van het monster.

c is een constante functie van l en $\bar{b}$ die corrigeert voor de inhomogeniteit van het elektrisch veld als gevolg van de vorm van het staal.

De experimentele opstelling wordt schematisch weergegeven in figuur 2.8. Het geheel is afgesloten bij middel van twee aluminium huls en wordt onder vacuüm gehouden teneinde voldoende koeling (tot 16 K) te garanderen via een heliumcompressor-koelsysteem. De opstelling bestaat uit een koude kop waarop een koperen verwarmplaat en de monsterhouder bevestigd zijn.

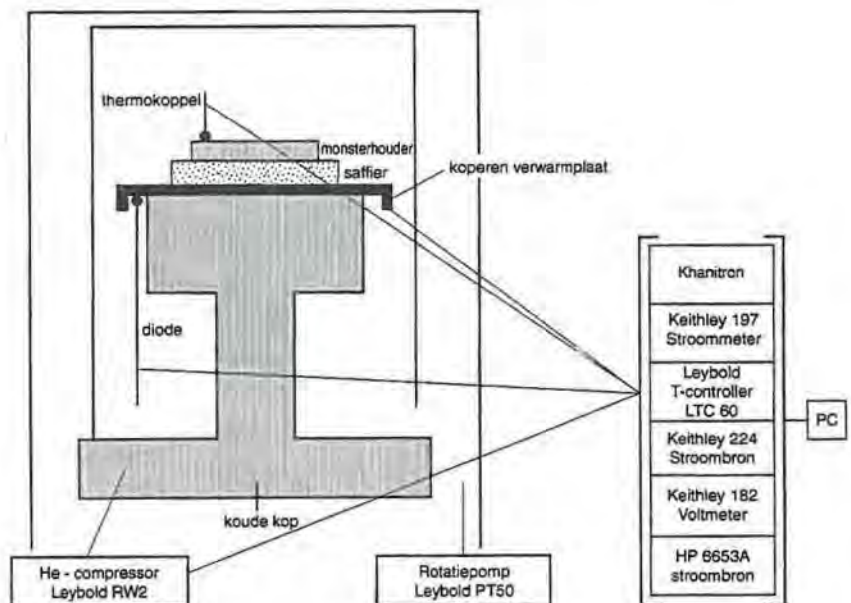


Fig. 2.8 Schematische voorstelling van de experimentele opstelling voor vierpuntsresistiviteitsmetingen.

Opdat de resistiviteit in functie van de temperatuur kan gemeten worden, wordt de temperatuur van de verwarmplaat computer-gestuurd (meestal aan 1K/min) gevarieerd tussen 20K en 300K (Leybold LCT 60). Een saffier, gekend als goede thermische doch slechte elektrische geleider, brengt het monster in thermisch contact met de verwarmplaat. Een diode onder de verwarmplaat en een

thermokoppel (AuFe(7%)-Cr) op de saffier registreren de temperatuur tijdens de meting. Op het specimen worden vier koperen contacten geklemd, passend in een bakelieten houder (figuur 2.9).

De elektrische respectievelijk thermische geleiding wordt bevorderd door zilverpasta aan te brengen aan elk contact alsook tussen de saffier en de pastille.

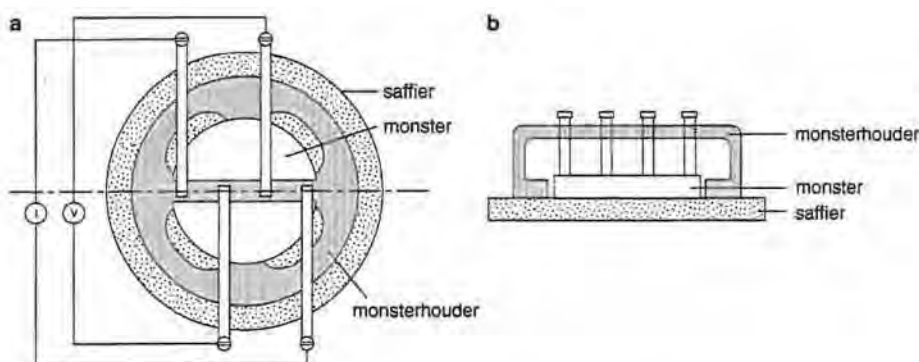


Fig. 2.9 Via een bakelieten monsterhouder kunnen de koperen contacten in de juiste positie (afstand tussen de binnenste contacten is 1mm) op het monster geklemd worden. (a) Bovenaanzicht, (b) Doorsnede op —————

Een constante stroom van 10 mA wordt aangelegd (Keithley CS 224) tussen de buitenste contacten. In functie van de temperatuur wordt de spanning tussen de binnenste contacten geregistreerd (Keithly 182 voltmeter). De richting van de stroom wordt na elke registratie omgepoold en een gemiddelde waarde van de spanning voor de twee stroomrichtingen wordt gebruikt teneinde te corrigeren voor de thermo-elektrische effecten.

De resistiviteitscurve (fig. 2.10) toont de resistiviteit van het monster in functie van de temperatuur tussen 300 K en 20 K en kan gebruikt

worden ter bepaling van de kritische temperatuur (T_c) in supergeleidende cupraten.

Er wordt onderscheid gemaakt tussen de aanzet kritische temperatuur ($T_{c,on}$), de temperatuur waarbij de plotse resistiviteitsdaling ingezet wordt, en de nulwaarde kritische temperatuur ($T_{c,0}$), deze waarbij de resistiviteit nul wordt.

In dit werk wordt $T_{c,on}$ bepaald als de temperatuur vanaf wanneer de resistiviteit begint af te wijken van lineair gedrag (zie figuur 2.10).

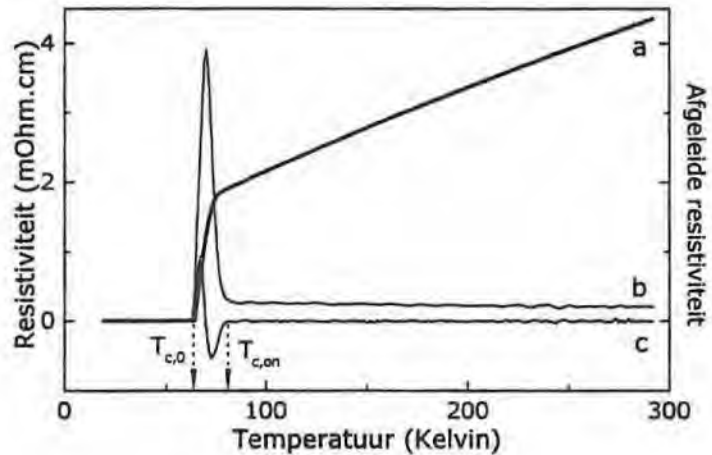


Fig. 2.10 Bepaling van de kritische temperatuur van $YBa_2Cu_4O_8$ uit vierpuntsresistiviteitsmetingen: (a) Resistiviteit in functie van de temperatuur; (b) Eerste afgeleide van de resistiviteit naar de temperatuur; (c) Tweede afgeleide van de resistiviteit naar de temperatuur. De aanzet kritische temperatuur ($T_{c,on}$) en de nulwaarde kritische temperatuur ($T_{c,0}$) zijn aangeduid.

2.10 Referenties

- [1] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego en D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* (2nd ed.), Pergamon Press, Oxford (1980).
- [2] G. Wieland, *Water determination by Karl Fischer Titration, Theory and Application*, GIT Verlag, Darmstadt (1987).
- [3] A. I. Vogel, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Ed. G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham en R. C. Denney, John Wiley & Sons, New York (1989).
- [4] Handleiding Ionisatiestaaf type P-Sh-N, SIMCO.
- [5] G. D. Christian, J. E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, Allyn and Bacon Inc., Boston (1986).
- [6] De calibratie van de ovens wordt toegelicht in I. Schildermans, *Synthese en karakterisering van de precursor en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supergeleider via de hydroxide co-precipitatie methode*, Doctoraats-thesis, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek (1998).
- [7] J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Yperman en L. C. Van Poucke, *Thermochimica Acta*, 207 (1992) 337.
- [8] Handleiding TA Instruments Hi-Res TGA 2950 Thermo-gravimetric Analyser.
- [9] J. Mullens, R. Carleer, G. Reggers, J. Yperman, J. Vanhees en L. C. Van Poucke, *Thermochimica Acta*, 202 (1992) 219.
- [10] J. P. Eberhart, *Structural and chemical analysis of materials*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1991).
- [11] A. Bourdillon en N. X. Tan Bourdillon, *High Temperature Superconductors: Processing and Science*, Academic Press Ltd., London (1994).
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading (1978).
- [13] *Powder diffraction file of Inorganic Phases*, Joint Committee of Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA (1989 en 1997).

- [14] De optimalisering van deze opstelling wordt in detail toegelicht in I. Schildermans, *Synthese en karakterisering van de precursor en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ supergeleider via de hydroxide co-precipitatie methode*, Doctoraatsthesis, Limburgs Universitair Centrum, Diepenbeek (1998).
- [15] L. J. Van der Pauw, *Philips Research Reports*, **13** (1958) 1.

3. Synthese en karakterisering van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

3.1 Inleiding

Omdat $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in zuurstofatmosfeer en bij 1 atm druk reeds vanaf ongeveer 830°C ontbindt, is het essentieel dat de synthese van de fase beneden deze temperatuur kan gebeuren. Intuïtief kan aangenomen worden dat de tijd, nodig om Y-124 te vormen, naast de temperatuur waarbij de thermische behandeling gebeurt, bovendien afhankelijk is van de compositionele homogeniteit van de precursor (paragraaf 1.3). Via de vastefasesynthese, uitgaande van Y_2O_3 , CuO en BaCO_3 , is het volgens literatuurgegevens [1 - 3] onmogelijk bij atmosferische druk Y-124 te bereiden. De startproducten zijn niet uniform verdeeld in de precursor, waardoor de lange diffusieafstanden en de vertraagde ontbinding van bariumcarbonaat de vormingsreactie van Y-124 verhinderen.

De synthese van Y-124 uitgaande van oxiden en carbonaten wordt meestal gerealiseerd door hetzij de thermische behandeling uit te voeren bij hoge druk [1, 2, 4 - 6], waar de Y-124-fase ook boven 830°C stabiel is, hetzij door het gebruik van katalysatoren, zoals alkalinitraten [7] of alkalicarbonaten [8], die evenwel na reactie dienen verwijderd te worden.

Precursoren, bereid via de sol-gelmethode, zijn door de uniforme verdeling van de metaalionen voldoende reactief zodat de vorming van Y-124 bij 800°C en 1 atmosfeer mogelijk is.

De oorspronkelijke bedoeling van dit doctoraatsonderzoek is de fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en de beoogde derivaten te bereiden via een alcoholgebaseerde sol-gelmethode uitgaande van metaalalkoxiden. In paragraaf 3.2 worden de resultaten van de precursorsynthese en de karakterisering alsook de problemen die ermee gepaard gaan toegelicht.

De resultaten van de synthese van Y-124 via een watergebaseerde sol-gelmethode op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur ($\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$) worden uiteengezet in paragraaf 3.3 alsook de karakterisering van precursor en eindproduct.

In paragraaf 3.4 wordt tenslotte de bereiding via een vastefasemethode vertrekkend van een mengsel van oxiden en carbonaten vergeleken met de sol-gelroute.

3.2 Alcoholgebaseerde sol-gelsynthese op basis van alkoxiden en karakterisering

3.2.1 Inleiding: Literatuur

In theorie zijn alkoxiden zeer geschikte startverbindingen voor het gebruik in de sol-gelbereiding van precursoren voor keramische materialen [9, 10]:

- (i) Ze hebben aanpasbare sterische eigenschappen
- (ii) Ze kunnen verschillende metaalcentra verbinden
- (iii) Ze zijn in staat metalen in hoge coördinatietoestanden te stabiliseren (p-elektronen van zuurstof kunnen d-orbitalen van overgangsmetalen alsook de f-orbitalen van lanthaniden bevolken)
- (iv) De labiliteit van de M-O binding geeft toegang tot het verder aanpassen van de eigenschappen van de precursor.

Omwille van hun reactiviteit en hun onoplosbaarheid is de chemie van de metaalalkoxiden van Y, Ba en Cu echter nog niet doorgrond kunnen worden, in tegenstelling tot deze van bijvoorbeeld Si en Al [11, 12]. Bij de sol-gelsynthese op basis van deze materialen zijn experimentele ervaringen dan ook een belangrijke leidraad.

In de literatuur worden sinds 1988 behoorlijk veel alkoxidegebaseerde syntherouten voor YBaCuO supergeleiders gerapporteerd:

De groep van S. Katayama gebruikt als startmaterialen yttriumisopropoxide ($Y(O^iC_3H_7)_3$), bariumethoxide ($Ba(OC_2H_5)_2$) [13 - 15] of bariummethoxyethoxide ($Ba(OC_2H_4OCH_3)_2$) [16, 17] en kopermethoxide ($Cu(OCH_3)_2$) in het solvent methoxyethanol of ethanol. Belangrijke problemen die gepaard gaan met de alkoxidegebaseerde sol-gelbereiding van YBaCuO materialen zijn de onoplosbaarheid van yttrium- en in het bijzonder koperalkoxiden en de hoge reactiviteit van bariumalkoxiden [15]. De koper- en de yttriumalkoxiden worden daarom gemodificeerd met respectievelijk ethyleendiamine ($NH_2-C_2H_4-NH_2$) en het β -diketon ethylacetoacetaat ($CH_3COCH_2COOC_2H_5$) [15 - 17] of met 2-dimethylamino-ethanol ($CH_2OH-CH_2-N(CH_3)_2$) [14]. Deze modificatie resulteert na menging eveneens in een verminderde reactiviteit van het bariumalkoxide ten opzichte van hydrolyse, waardoor een visceus sol kan bekomen worden. De methode stelt hen in staat om zowel massieve pastilles en vezels als films te bereiden van Y-123 respectievelijk Y-124.

Spiccia et al. [18] gebruiken liganden zoals diëthanolamine en triëthanolamine en het chelaatvormend β -diketon 2,4-pentaandion als modificanten om soortgelijke alkoxiden op te lossen in methanol of ethanol.

Supergeleidende films van Y-123 worden bereid door T. Monde et al. uitgaande van yttriumbutoxide ($Y(O-nC_4H_9)_3$) in xyleen ($C_6H_4(CH_3)_2$), en bariummethoxide en kopermethoxide in ethanol met triëthanolamine als chemisch additief [19].

Tanaka en Murakami publiceren de synthese van Y-124- en Y-123-poeder, vertrekkend van butoxiden van yttrium, barium ($\text{Ba}(\text{O}-\text{sC}_4\text{O}_9)_2$ of $\text{Ba}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_2$) en koper ($\text{Cu}(\text{O}-\text{sC}_4\text{H}_9)_2$ of $\text{Cu}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_2$) in een solventmengsel van xyleen en butanol [20] of in zuiver butanol ($\text{sC}_4\text{H}_9\text{OH}$) [21].

Functionele alcoholen worden in staat geacht de oplosbaarheid van alkoxiden te verhogen. Methoxyethanol is meestal een bidentaatschelaterend of brugvormend ligand. Overeenkomstige alkoxiden zijn daarom soms oligomeer, waardoor hun hydrolysesnelheid vermindert, resulterend in een stabielere alkoxide. De groep van Kordas heeft voor de synthese van Y-123-poeder een sol-gelroute ontworpen op basis van methoxyethoxiden van yttrium en barium in methoxyethanol en koperethoxide in hetzij toluen [22, 23] hetzij methoxyethanol, al dan niet gemengd met di-isopropylketon of methylethylketon [24, 25]. Een stabiele oplossing kan hiermee bereid worden welke na hydrolyse de vorming van een viskeus sol en vervolgens een gel mogelijk maakt.

Om de problemen met de onoplosbaarheid van koperalkoxiden te vermijden, wordt vaak beroep gedaan op oplosbare niet-alkoxiden van koper zoals acetylacetonaten, acetaten, nitraten of andere zouten: Masuda et al. vervangen in de synthese van Y-123-films het koperalkoxide door koperacetaat, hetgeen ze samen met yttriumpropoxide en bariummethoxide oplossen in dimethylformamide en propanol. De hydrolyse wordt gekatalyseerd door azijnzuur [26, 27].

Ook El Khokh et al. opteren bij de synthese van Y-123 voor het gebruik van koperacetaat en lossen dit samen met isopropoxiden van yttrium en barium op in tetrahydrofuran. Na hydrolyse met een stoichiometrische hoeveelheid water wordt het sol tot gel gecondenseerd bij 48,5 bar in een autoclaaf en vervolgens gedroogd tot poeder [28].

De groep van Catania [29] vermeldt het gebruik van koperacetylacetonaat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$) naast yttrium- en barium-

isopropoxide in toluen respectievelijk ethanol, waaruit ze na thermisch behandelen van een gel massief Y-123-materiaal bereiden. Kopernitrat in combinatie met $Y(O-nC_4H_9)_3$ in xyleen en $Ba(OC_2H_5)_2$ in ethanol levert volgens Tanaka en Murakami [20, 30, 31] een helder mengsel op dat na hydrolyse gecondenseerd kan worden tot een homogeen gel.

3.2.2 Synthese van de precursor

De meest kritische stap in de alcoholgebaseerde sol-gelsynthese van YBaCuO supergeleiders is onmiskenbaar het bereiden van een stabiele heldere oplossing van de startmaterialen die daarenboven zonder neerslagvorming in een gel kan transformeren.

De moeilijkheid ligt voornamelijk in de complexe en onvolledig gekende chemie van de alkoxiden van Y, Ba en Cu en in het gebrek aan systematische karakterisering, omwille van de reactiviteit van deze verbindingen.

Tabel 3.1 Elektronegativiteit (Pauling) van de elementen die deel uitmaken van YBaCuO supergeleiders.

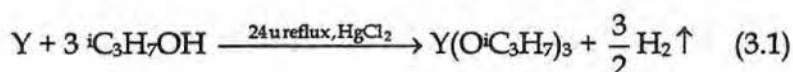
Element	Elektronegativiteit
Yttrium	1.3
Barium	0.9
Koper	1.9
Zuurstof	3.5

Op basis van de gegevens uit de literatuur, die slechts sporadisch theoretisch doorgond worden, en rekening houdend met de geringe commerciële beschikbaarheid van yttrium-, barium- en koper-alkoxiden, wordt eerst de mogelijkheid geëvalueerd om in organische solventen heldere oplossingen te bekomen van afzonderlijke

alkoxiden van Y en Ba en van koperacetaat, alsook van koperalkoxide (paragrafen 3.2.2.1 tot 3.2.2.4). Vervolgens worden experimenten uitgevoerd teneinde een stabiele ternaire oplossing te bereiden, waarbij modificatie van de alkoxiden vereist is (paragraaf 3.2.2.5). Zoals eerder vermeld, worden alle bewerkingen uitgevoerd in inerte omstandigheden (paragraaf 2.1) omdat alkoxiden zeer hydrolysegevoelig zijn. De alkoxiden en andere reactieve producten worden koel bewaard in een zelf-indicerend kiezelgel bevattende exsiccator, gevuld met stikstofgas.

3.2.2.1 Yttriumisopropoxideoplossing

Yttriumisopropoxide kan bereid worden door reactie van yttriummetaal met isopropanol onder 24 uur reflux en gekatalyseerd door 10^{-4} - 10^{-3} mol HgCl_2 per mol Y [32 - 34] volgens:



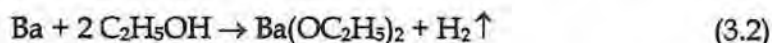
De synthese van dit alkoxide blijkt redelijk complex en de weinige (en daarbij zeer dure) commercieel verkrijgbare vormen (poeder (99.9%, -40 mesh, Aldrich), schilfers (99.9%, Johnson Matthey)) van yttriummetaal vertonen nagenoeg geen reactie onder de gegeven omstandigheden, waarschijnlijk omwille van de oppervlakte-eigenschappen, resulterend uit het productieproces van het metaal [9, 10]. Bovendien zijn de karakteriseringsmogelijkheden voor het product zeer beperkt, zodat wordt gebruik gemaakt van commercieel yttriumisopropoxide verkrijgbaar als oplossing in toluen (25g/100ml, Johnson Matthey).

Yttriumisopropoxide is zeer gevoelig voor hydrolyse, wegens de lage elektronegativiteit (tabel 3.1) van het metaal. Niettegenstaande de commerciële formule $\text{Y}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$, is ook geweten dat grote di- en trivalente metalen vaak stabiele pentanucleaire clusters vormen, waardoor de werkelijke formule mogelijk $\text{Y}_5\text{O}(\text{OR})_{13}$ is [10, 35].

3.2.2.2 Bariumethoxideoplossing

Hoewel bariumalkoxiden zeer snel oxo- en hydroxoaggregaten vormen, kunnen ze relatief goed oplosbaar zijn in organische solventen omdat de alkoxygroepen een lipofiele laag genereren rond de metaalionen [10, 36].

Een oplossing van bariumethoxide in ethanol wordt bereid door 2 g bariummetaal (Granules, Ø 0.8 cm, 99.5%, Johnson Matthey) te laten reageren in 20 ml superdroog ethanol (paragraaf 2.1.1) onder inerte omstandigheden (paragraaf 2.1.2). Een exotherme oxidatiereactie van het metaal (vgl. 3.2) vindt plaats [37] zonder katalysator:



Het beschikbare bariummetaal reageert echter niet volledig en de bereide bariumethoxideoplossing is niet stabiel, waardoor geopteerd wordt voor het gebruik van een **commerciële oplossing van $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ in ethanol** (10g/100ml, 99.5%, Johnson Matthey) als startproduct.

3.2.2.3 Koperacetaatoplossing

Koperacetaat wordt aangekocht onder de vorm van het monohydraat (extra zuiver, Merck). De verbinding komt voor als donkergroen kristallijn poeder en heeft een dimere structuur waarbij het acetaat optreedt als chelaatvormend ligand en waarbij aan elk koperion een watermolecule gebonden is [38].

Ontwateren van koperacetaat

Vooraleer het koperacetaat te mengen met alkoxiden, is verwijdering van het hydraatwater vereist.

Het TGA-profiel van het monohydraat, opgenomen in argon alsook in zuurstof, toont een massaverlies van 9% tussen 80 en 180°C, toe te

schrijven aan het verlies van één molecule hydraatwater, bevestigd door een gekoppeld MS-spectrum.

Het $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wordt daarom in een buisoven gedurende 90 minuten bij 170°C onder zuurstof verwarmd teneinde het watervrij koperacetaat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ te bekomen.

Controle via FTIR-spectrometrie bevestigt dat de karakteristieke brede absorptieband tussen 400 cm^{-1} en 500 cm^{-1} , toegeschreven aan de Cu-OH_2 rekvibratie [39] volledig verdwenen is na behandeling.

Oplossen van koperacetaat

Tabel 3.2 Overzicht van de geëvalueerde solventen voor oplossen van watervrij koperacetaat. Er wordt gestreefd naar een oplosbaarheid van 10g/100ml.

Solvent	Omstandigheden	Oplosbaarheid
Ethanol ^a	reflux	zeer weinig
Isopropanol ^b	reflux	zeer weinig
Tolueen	reflux	zeer weinig
Methoxyethanol	reflux 124°C	vorming CuO
Methoxyethanol	roeren 25°C	zeer weinig
Butoxyethanol	reflux 171°C	vorming CuO
Butoxyethanol	roeren 25°C	zeer weinig
THF ^c	reflux 66°C	<2g/100ml
DMF ^d	reflux 153°C	vorming CuO
DMF	roeren 25°C	<4g/100ml

^a Superdroog, procedure beschreven in paragraaf 1.2.1.

^b Gedroogd door reflux over CaO , gevolgd door destillatie, en bewaard over moleculaire zeef 5A [40].

^c Tetrahydrofuran, zuivering door destillatie.

^d Dimethylformamide, HPLC zuiverheid.

Er wordt getracht watervrij koperacetaat op te lossen in verscheidene organische solventen (tabel 3.2) doch zonder bevredigend resultaat.

Langdurig verwarmen boven 120°C resulteert in de vorming van koperoxide, waarneembaar als bruin-zwart poeder.

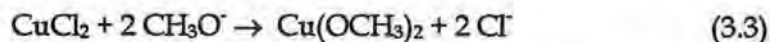
Ethyleendiamine als complexvormend additief

Om de oplosbaarheid van de koperverbinding te verhogen, worden twee equivalenten van het chelaatvormend additief ethyleendiamine (bewaard onder stikstof) toegevoegd. Het oplossen van koperacetaat samen met deze complexvormer levert in de meeste solventen een beter resultaat op, voornamelijk in het solvent ethanol, waar een quasi-heldere donkerblauwe oplossing bekomen wordt.

3.2.2.4 Gemodificeerd-kopermethoxideoplossing

Als alternatief voor het koperacetaat, dat wegens zijn onoplosbaarheid in de meeste solventen geen belangrijk voordeel biedt ten opzichte van de eveneens onoplosbare koperalkoxiden [41], wordt geopteerd voor kopermethoxide. Dit is het eenvoudigste alkoxide dat minimale sterische hinder uitoefent met het oog op het gebruik van eventuele complexvormende additieven. (Experimenten met koperethoxide tonen inderdaad aan dat zelfs na additie van ethyleendiamine of azijnzuur in verschillende solventen geen heldere oplossing kan bekomen worden.)

Kopermethoxide kan bereid worden door een substitutiereactie van koperchloride met de methoxygroep van methanol [9, 10]:



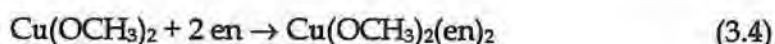
Het toevoegen van een base (NH_3 , pyridine,...), die de concentratie aan vrije alkoxide-anionen doet verhogen, is meestal onontbeerlijk om volledige reactie te bekomen [42]. Contaminatie van chloriden resulteert evenwel vaak uit een tekortkomende zuivering. Substitutiereacties met de relatief goedkope acetaten leveren geen zuivere eindproducten op.

Ook hier wordt alsnog een commercieel product aangekocht ($\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ poeder, 97%, Aldrich).

Ethyleendiamine (en) als complexvormend additief

Vanwege hun polymeer karakter zijn koperalkoxiden onoplosbaar in organische solventen. Het $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ wordt daarom gemodificeerd met ethyleendiamine, afgekort als 'en' (99%, Aldrich) dat in een verhouding $\text{Cu}/\text{en} = 1/2$ en bij kamertemperatuur wordt toegevoegd aan het mengsel $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ -solvent.

Er wordt een chelaatcomplex (vgl. 3.4) gevormd met twee bidentaate ethyleendiamineliganden en de twee reeds aanwezige monodentaate methoxygroepen, waardoor het koperatoom coördinatief verzadigd wordt.



Tabel 3.3 Modificatie van kopermethoxide met ethyleendiamine (en) in verschillende solventen. Ethyleendiamine wordt bij kamertemperatuur en onder roeren toegevoegd aan het mengsel solvent/ $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$.

$\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ poeder	Solvent ongeveer 3 ml	en	Resultaat
0.001 mol	Methoxyethanol	0.002 mol	Helder blauw
0.001 mol	Butoxyethanol	0.002 mol	Helder blauw
0.001 mol	Ethanol	0.002 mol	Helder blauw

Het gemodificeerde kopermethoxide zal hierdoor als monomeer voorkomen in tegenstelling tot de polymere structuur van het niet-gemodificeerde alkoxide. De verbinding is bijgevolg oplosbaar in superdroog ethanol, butoxyethanol en methoxyethanol en vertoont een intens blauwe kleur (tabel 3.3).

3.2.2.5 Heldere ternaire precursoroplossing van alkoxiden

Wanneer van elk metaal afzonderlijk een heldere startoplossing beschikbaar is, kan getracht worden ze in de verhouding $Y/Ba/Cu = 1/2/4$ te mengen tot een heldere precursoroplossing. Om de reactiviteit ten opzichte van nucleofiele aanval van elk van de alkoxiden op elkaar af te stemmen en aldus neerslagvorming te vermijden, dient in dit stadium bijkomende modificatie te gebeuren. Gebaseerd op experimenten gepubliceerd door Katayama et al. [13] worden modificaties van koper- en yttriumalkoxiden uitgevoerd met als doel bij mengen van de startproducten een nieuwe heterometallische alkoxideprecursor te vormen die neerslagvorming kan verhinderen.

Modificatie van $Y(O^iC_3H_7)_3$ met ethylacetoacetaat (EAA)

$Y(O^iC_3H_7)_3$ wordt gemodificeerd met een equimolaire hoeveelheid ethylacetoacetaat (EAA of $CH_3COCH_2COOCH_2CH_3$, 99%, Acros) gemengd met het solvent (tabel 3.4).

Tabel 3.4 Modificatie van yttriumisopropoxide met ethylacetoacetaat (EAA) in verschillende solventen. De $Y(O^iC_3H_7)_3$ -oplossing wordt bij kamertemperatuur en onder roeren toegevoegd aan het mengsel solvent/EAA.

Solvent ongeveer 4 ml	EAA	$Y(O^iC_3H_7)_3$ 10% in toluëen	Resultaat
Methoxyethanol	0.001 mol	0.001 mol	Helder lichtgeel
Butoxyethanol	0.001 mol	0.001 mol	Helder lichtgeel
Ethanol	0.001 mol	0.001 mol	Witte troebeling

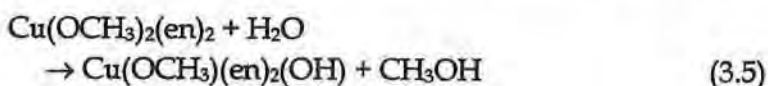
Eén van de isopropoxygroepen wordt hierbij vervangen door een EAA-molecule waarbij de chelaatverbinding $Y(O^iC_3H_7)_2(EAA)$ gevormd wordt. De modificatie met dit redelijk omvangrijk bidentaat ligand verhoogt de oplosbaarheid van het alkoxide in organische

solventen en reduceert de reactiviteit van één van de alkoxogroepen [13].

Uit tabel 3.4 blijkt dat de functionele alcoholen methoxyethanol en butoxyethanol eerder dan ethanol in staat zijn het gemodificeerde alkoxide op te lossen. Mogelijk kan dit verklaard worden door het vermogen van functionele alcoholen het metaalion door coördinatie af te schermen en zodoende de hydrolysegevoeligheid te reduceren.

Partiële hydrolyse van het gemodificeerde koperalkoxide

Een methode om de hydrolysesnelheden van verschillende alkoxiden apart aan te passen, is de traagst hydrolyserende component op voorhand reeds partieel te hydrolyseren. Het gemodificeerde kopermethoxide (paragraaf 3.2.2.4) wordt partieel gehydrolyseerd (vgl. 3.5) met een equimolaire hoeveelheid water ($\text{Cu}/\text{H}_2\text{O} = 1/1$).



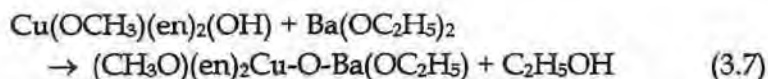
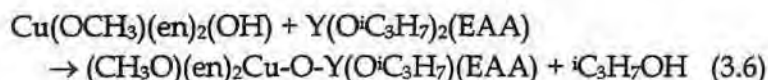
Tabel 3.5 Partiële hydrolyse van gemodificeerd $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2(\text{en})_2$. Een mengsel $\text{H}_2\text{O}/\text{solvent}$ (0.01 mol H_2O per ml solvent) wordt bij kamertemperatuur en onder roeren toegevoegd aan de gemodificeerd-kopermethoxideoplossing.

Solvent	$\text{Cu}(\text{OCH}_3)(\text{en})_2$ in solvent	H_2O in solvent (0.01 mol/ml)	Resultaat
Methoxyethanol	0.001 mol	0.001 mol	Helder blauw
Butoxyethanol	0.001 mol	0.001 mol	Helder blauw
Ethanol	0.001 mol	0.001 mol	Helder blauw

Door de hydrolyse van één van de methoxygroepen wordt een reactieve hydroxogroep gevormd die de mogelijkheid schept bij menging via een condensatiereactie een heterometallisch alkoxide te vormen.

Mengen: Vorming van heterometallische alkoxiden

De partiële hydrolyse van het gemodificeerde koperalkoxide laat bij mengen de vorming toe van heterometallische alkoxiden volgens onderstaande condensatiereacties (vgl. 3.6 en 3.7):



Er wordt bij mengen van de op deze manier gemodificeerde alkoxiden geen neerslag gevormd. Indien één van de modificaties wordt overgeslagen, vormt zich steeds neerslag bij toevoegen van de bariumethoxideoplossing. De resulterende verbindingen zorgen dus ervoor dat bariumethoxide niet neerslaat, hetgeen wel gebeurt bij additie van alkylaminoalcoholen [13] (eg. ethylamino-ethanol is niet in staat het heterometallisch alkoxide te vormen wegens de beperkte reactiviteit van de alkoxidegroepen die uit de modificatie resulteren) of β -diketonen [43, 44] om de reactiviteit van alkoxiden te verminderen.

Temperatuur

Het mengen van de startoplossingen wordt uitgevoerd bij 50°C en bij kamertemperatuur. Experimenten bij verhoogde temperatuur resulteren in de vorming van neerslag, waarschijnlijk als gevolg van een te snelle reactiekinetiek.

Er wordt daarom geopteerd voor bereiding van de precursor-oplossing bij kamertemperatuur.

Verantwoording van het solventsysteem

De solventen die geëvalueerd worden, zijn ethanol, methoxyethanol en butoxyethanol.

- (i) In superdroog ethanol (kookpunt 78°C / 1 atm) kan geen stabiele oplossing gevormd worden van het $\text{Y}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{EAA})$. Het solvent blijkt wel geschikt voor oplossen van de andere monometaalsystemen.
- (ii) Methoxyethanol (99%, Acros, kookpunt 125°C / 1 atm) is een geschikt solvent om een helder mengsel van de drie startoplossingen te bereiden. Het product is echter teratogeen en kan neurologische en hematologische schade aanrichten. Bijgevolg is het niet aangewezen om praktische sol-gelrouten te promoten op basis van dit solvent.
- (iii) Het solvent butoxyethanol (99%, Acros, kookpunt 171°C / 1 atm) is minder schadelijk dan het methoxyanalogoog. Het gebruik ervan resulteert eveneens in een heldere precursoroplossing. Een nadeel van dit solvent is evenwel zijn hoog kookpunt, waardoor het in het stadium van condensatie moeilijk door verdamping verwijderd kan worden, zelfs bij verminderde druk (zie paragraaf 3.2.2.6).

De voorkeur wordt gegeven aan een combinatie van ethanol en butoxyethanol: Meer bepaald wordt enkel voor de bereiding van de gemodificeerde $\text{Y}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{EAA})$ -oplossing butoxyethanol gebruikt. Alle andere systemen ($\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cu}(\text{OCH}_3)(\text{en})_2(\text{OH})$, H_2O) worden in ethanol bereid. Bij toevoegen van het gemodificeerd yttriumisopropoxide in butoxyethanol aan het ethanolmengsel van $\text{Cu}(\text{OCH}_3)(\text{en})_2(\text{OH})$ wordt geen neerslag gevormd. Het ethanol kan onder verlaagde druk bij kamertemperatuur worden afgedampt, (zie paragraaf 3.2.2.6) zodat nog een geconcentreerde heldere oplossing van de gemodificeerde metaalalkoxiden in butoxyethanol resteert, waarin verdere condensatie kan plaatsgrijpen.

3.2.2.6 Hydrolyse en condensatie tot een gel

Hydrolyseverhouding

De hydrolyse wordt uitgevoerd na langdurig roeren van de precursoroplossing door een hoeveelheid water, gemengd met solvent (ethanol), aan de heldere precursoroplossing toe te voegen bij kamertemperatuur.

De hydrolyseverhouding h is gedefinieerd als de verhouding van het aantal mol water dat wordt toegevoegd tot het totaal aantal mol metaal (M), aanwezig in het systeem:

$$h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}]} \quad (3.8)$$

Experimenten worden uitgevoerd met hydrolyseverhoudingen $h = 0, 1$ en 2 (tabel 3.6).

Tabel 3.6 Invloed van de hydrolyseverhouding op de precursoroplossing. H₂O wordt gemengd met solvent (0.01 mol H₂O per ml mengsel) alvorens onder roeren en bij kamertemperatuur toe te voegen aan de alkoxideoplossing.

$h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}]$	Yttrium	H ₂ O in solvent 0.01 mol/ml	Resultaat
0	0.00025 mol	0 mol	Helder
1	0.00025 mol	0.00175 mol	Helder
2	0.00025 mol	0.00350 mol	Neerslag

Toevoegen van water bij een hydrolyseverhouding $h = 2$ resulteert na enige tijd in neerslagvorming, mogelijk als gevolg van ongecontroleerde hydrolyse- en condensatiereacties. Niettegenstaande bij $h = 0$ zowel als bij $h = 1$ na toevoeging van de oplossing H₂O/solvent geen neerslag wordt waargenomen, neemt de oplossing met $h = 1$ bij condensatie een homogenere en vastere gelstructuur aan.

De hydrolyseverhouding $h = 1$ wordt daarom verkozen.

Verdampen van het solvent onder gereduceerde druk

Verscheidene uren na toevoeging van het hydrolysereagens, wordt het solvent (ethanol) onder gereduceerde druk afgedampt (bij middel van een rotavapor, $T = 30^{\circ}\text{C}$). De resulterende oplossing is helder, donkerblauw en visceus (vergelijkbaar met olie).

Het gebruik van butoxyethanol of methoxyethanol als solvent, levert in deze fase problemen op, daar deze solventen enkel kunnen afgedampt worden bij hogere temperaturen. Wanneer echter verwarmd wordt, gebeuren de hydrolyse- en condensatiereacties ongecontroleerd met neerslagvorming als gevolg.

Verdere condensatie tot visceuze gel

De heldere donkerblauwe visceuze oplossing die resulteert uit het afdampen van het solvent ethanol, verandert na verdere condensatie aan de lucht gedurende ongeveer 20 uur bij kamertemperatuur van donkerblauw naar donkergroen, waarbij de viscositeit aanzienlijk toeneemt. Mengsels waaraan water toegevoegd wordt vóór het condenseren ($h = 1$) worden hierbij sneller en homogener visceus dan deze waaraan geen extra water wordt toegevoegd na mengen ($h = 0$). Verder drogen gedurende 2 uur bij 80°C en vervolgens 2 uur bij 170°C in een open oven resulteert in de vorming van een homogene visceuze respectievelijk harde gel die vernalen kan worden tot een poeder.

3.2.2.7 Overzicht van de syntheseprocedure

Een overzicht van de procedure die gebruikt wordt voor de bereiding van een homogene precursorgel is weergegeven in figuur 3.1. en tabel 3.7.

0.001 mol $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ wordt opgelost in 8 ml ethanol met 0.002 mol ethyleendiamine. Het aldus ontstane $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2(\text{en})_2$ wordt partieel

gehydrolyseerd met 0.001 mol water (oplossing in ethanol, 0.01 mol/ml) waardoor $\text{Cu}(\text{OCH}_3)(\text{en})_2(\text{OH})$ wordt gevormd. Hieraan wordt een oplossing van met EAA gemodificeerd $\text{Y}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ in butoxyethanol toegevoegd (1 ml bevat 0.00025 mol $\text{Y}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$, 25% g/v in toluen en 0.00025 mol EAA). Vervolgens wordt 0.0005 mol $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 10% g/v in ethanol toegevoegd.

Het resulterend mengsel is helder en donkerblauw.

Na ongeveer 15 uur roeren bij kamertemperatuur wordt de hydrolyse uitgevoerd met 0.175 ml van het mengsel H_2O -ethanol (0.01 mol/ml). Het mengsel wordt na enkele uren roeren bij kamertemperatuur gecondenseerd bij verminderde druk (rotavapor 30°C) waardoor de grootste hoeveelheid ethanol verdampt. Staan aan de lucht gedurende minstens 20 uur heeft als gevolg dat de kleur van het mengsel verandert van blauw naar donkergroen en dat de viscositeit gevoelig toeneemt. Er hebben herschikkingen van liganden en condensatie plaatsgevonden. Het mengsel wordt tenslotte in een buisoven gedurende 2 uur behandeld bij 80°C waardoor de viscositeit nog toeneemt en een vrij harde gel ontstaat.

Tabel 3.7 Verbindingen en hun hoeveelheden gebruikt voor de bereiding van 0.00025 mol precursorgel (Y/Ba/Cu = 1/2/4) via een alcoholgebaseerde sol-gelroute op basis van metaalalkoxiden.

verbinding	aantal mol	beschikbare vorm	hoeveelheid	
Cu(OCH ₃) ₂	0.001	poeder	0.1256 g	paragraaf 3.2.2.4
C ₂ H ₅ OH	-	superdroog	4 ml	
en	0.002	vloeistof	0.134 ml	
C ₂ H ₅ OH ^a	-	superdroog	4 ml	
H ₂ O	0.001	0.01 mol/ml in C ₂ H ₅ OH	0.100 ml	3.2.2.5
EAA	0.00025	0.00025 mol/ml in CH ₃ OC ₂ H ₄ OH	1 ml	
Y(O ⁱ C ₃ H ₇) ₃	0.00025	25 g/100 ml in toluen	0.2662 ml	3.2.2.1
Ba(OC ₂ H ₅) ₂	0.0005	10 g/100 ml in C ₂ H ₅ OH	1.1372 ml	3.2.2.2
H ₂ O	0.00175	0.01 mol/ml in C ₂ H ₅ OH	0.175 ml	3.2.2.6

^a Bij het mengen wordt na toevoeging van en aan Cu(OCH₃)₂ nog 4 ml solvent extra toegevoegd.

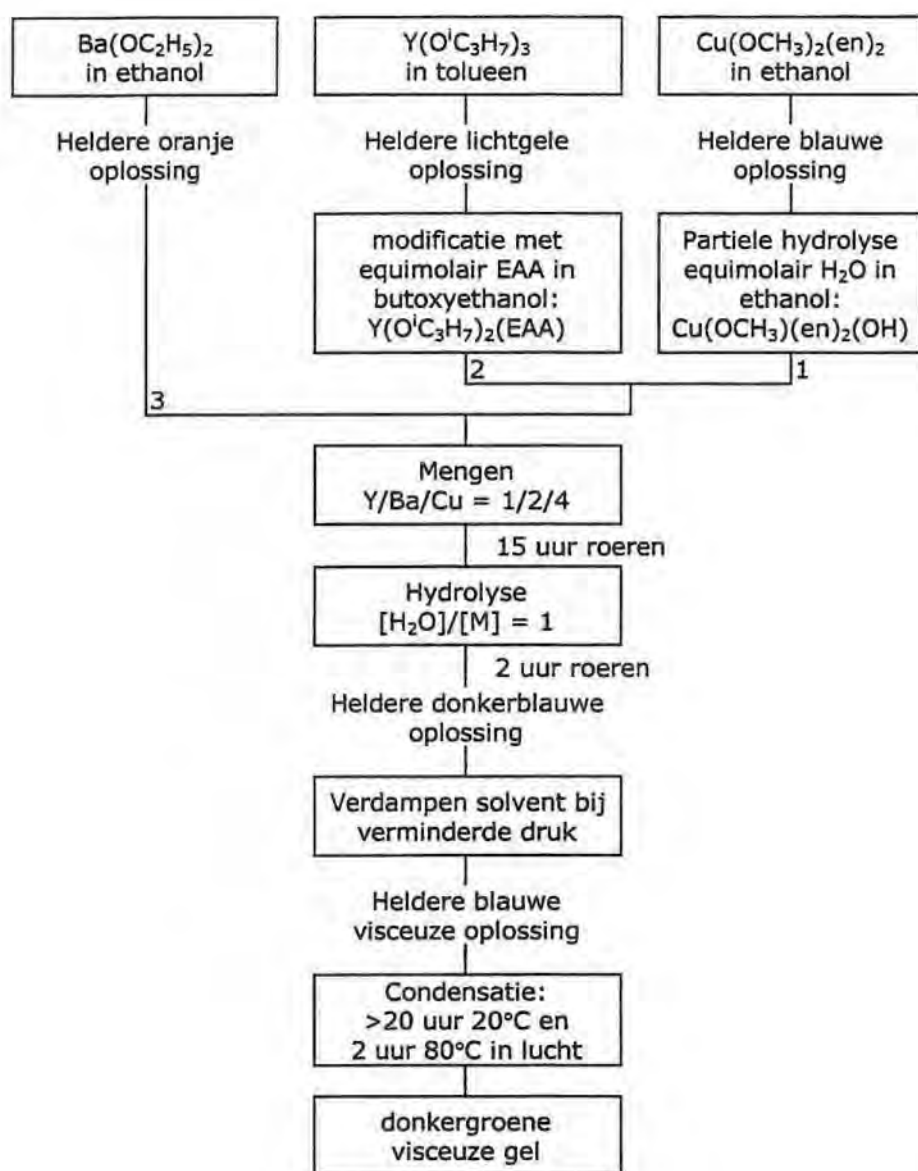


Fig. 3.1 Schema van de organische sol-gelbereiding van een precursorgel voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ op basis van gemodificeerde alkoxiden.

3.2.3 Karakterisering van de precursor

De karakterisering, beschreven in de volgende paragrafen, gebeurt op basis van precursoren, bereid volgens de procedure die wordt toegelicht in paragraaf 3.2.2.7.

3.2.3.1 *Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES*

De samenstelling van de bereide precursoren wordt gecontroleerd via de ICP-AES-techniek (zie paragraaf 2.2).

Om zo weinig mogelijk interferentie met de organische gelmatrix te veroorzaken, worden precursorstalen gedurende 5 uur behandeld bij 850°C onder lucht. De organische matrix van de gel ontbindt hierbij oxidatief, waardoor de metalen nog voorkomen onder de vorm van oxiden en bariumcarbonaat.

0.100 g van het bekomen oxide-carbonaatpoeder wordt, na malen in een mortier, opgelost in geconcentreerd HNO_3 en aangelengd tot 100 ml met gedistilleerd water zodat de concentratie HNO_3 1%v/v bedraagt. De resulterende oplossing wordt nog 10 maal verdund met 1%v/v HNO_3 alvorens te meten ten opzichte van de standaarden zoals beschreven in paragraaf 2.2.

Uit de resultaten van de ICP-AES-metingen van verschillende op identische manier bereide monsters blijkt dat de samenstelling niet reproduceerbaar is. Het is vrijwel onmogelijk om een systematische aanpassing van de hoeveelheden beginproduct door te voeren teneinde een exacte verhouding $\text{Y/Ba/Cu} = 1.0/2.0/4.0$ te bekomen. De beste benadering van de juiste verhouding, die bereikt wordt, is $\text{Y/Ba/Cu} = 1.00/2.01/3.88$.

3.2.3.2 Rasterelektronenmicroscopie

Structuur van de precursorgel

Zoals figuur 3.2 (a) illustreert, vertoont de precursorgel, die gedurende 2 uur bij 80°C gedroogd werd, een homogene monolitische structuur. Omdat nog hoeveelheden solvent in de gel aanwezig zijn, worden de SEM-opnamen verstoord door vorming van barsten en schade aan het monsteroppervlak als gevolg van de elektronenbundel.

Na een additionele behandeling van 2 uur bij 170°C, is de precursor voldoende droog om tot poeder gemalen te kunnen worden. Het secundaire-elektronenbeeld van het poeder bevestigt de homogene monolitische structuur van de precursor.

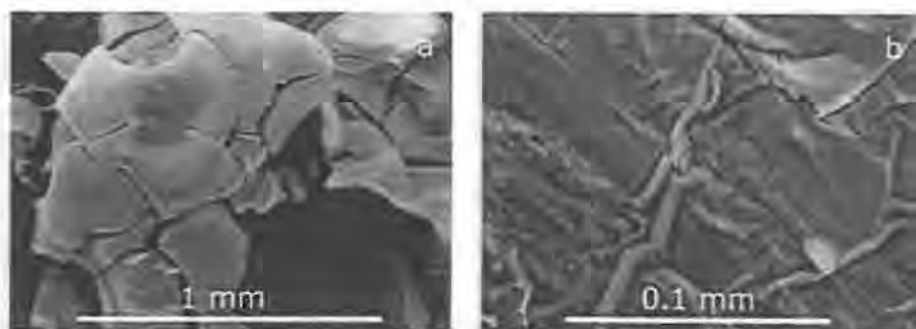


Fig. 3.2 SE-beelden van de precursorgel met elementaire verhouding Y/Ba/Cu = 1.00/2.01/3.88 (a) Na 2 uur drogen bij 80 °C (b) Na 2 uur drogen bij 80 °C en 2 uur bij 170 °C. De barsten resulteren uit het verdampen van residueel solvent als gevolg van het vacuüm in de specimenkamer.

Samenstelling van de precursorgel

EDX-metingen, voor zover mogelijk, bewijzen een verdeling van de elementen Y, Ba en Cu minstens op micrometerschaal. Op elk punt van het specimen registreert de EDX-detector immers straling van

zowel Y, Ba als Cu. Aan de kwantitatieve EDX-resultaten kan evenwel weinig waarde worden gehecht, temeer omdat het staal niet stabiel is onder invloed van de elektronenbundel.

Er kan besloten worden dat de alcoholgebaseerde sol-gelprocedure geresulteerd heeft in een homogene precursor.

Contaminatie

EDX-metingen tonen een hoeveelheid Cl aan in de precursoren. Aangezien geen Cl-bevattende verbindingen worden gebruikt tijdens de bereiding, kan besloten worden dat gecontamineerde beginproducten aan de basis liggen van de vervuiling.

Na onderzoek van elk van de beginproducten op de aanwezigheid van chloor via neerslagreactie met AgNO_3 alsook EDX-metingen, kan ondubbelzinnig aangetoond worden dat het **commercieel kopermethoxide** gecontamineerd is met aanzienlijke hoeveelheden Cl, waarschijnlijk resulterend uit de syntheseprocedure.

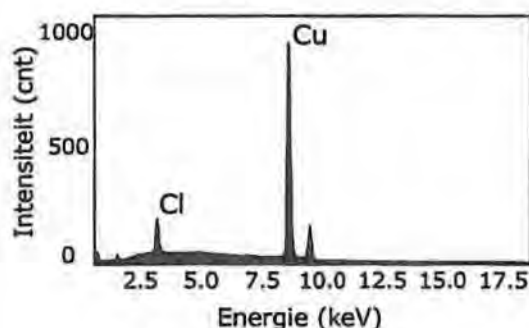


Fig. 3.3
EDX-emissiespectrum van
commercieel $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$.

3.2.3.3 Thermische ontbinding van de precursor: een TGA-FTIR-studie [45]

Kennis van het oxidatief ontbindingsproces van de precursor kan richtingaangevend zijn voor de toe te passen warmtebehandeling,

maar ook voor optimalisering van de precursorsynthese. De chemische samenstelling van de precursor is evenwel zeer complex en zijn structuur is enkel gekend in zoverre dat het een rigide matrix betreft, bestaande uit een metaal-oxonetwerk, al dan niet verschillende gebonden liganden, waarvan de holten een mengsel bevatten van solvent, liganden en organische verbindingen, resulterend uit condensatiereacties.

Tijdens de ontbinding zullen verdamping van resterend solvent en van andere verbindingen, alsook ontbinding van organische producten en oxidatiereacties plaatsvinden. Deze reacties gaan gepaard met een behoorlijk massaverlies waardoor TGA een aangewezen onderzoekstechniek is. Bovendien betreft het een organisch systeem zodat veel informatie geput zal kunnen worden uit de analyse van de vrijkomende gassen. Hiertoe worden gekoppelde FTIR-metingen uitgevoerd.

TGA-DTG-meting aan 10°C/min. in droge lucht

Figuur 3.4 toont de TGA- en DTG-profielen in droge lucht ($N_2/O_2 = 80/20$) van een precursorgel op basis van alkoxiden, gedroogd bij 80°C. De opname bij constante opwarmsnelheid (a) vertoont een continu massaverlies vanaf kamertemperatuur tot ongeveer 600°C. Bij ongeveer 800°C treedt nog een bijkomend massaverlies op. Het profiel van de DTG-curve suggereert een stapsgewijze doch niet volledig gescheiden decompositie, die kan opgedeeld worden in vijf temperatuurgebieden (tabel 3.8).

TGA-DTG bij hoge resolutie in droge lucht

De betekenis van de DTG-maxima is relatief aangezien ze afhankelijk zijn van experimentele omstandigheden zoals de opwarmsnelheid. De temperaturen waarbij DTG-maxima voorkomen, dalen door de resolutie van de opname te verhogen (paragraaf 2.5.2). Het profiel van het thermogram opgenomen bij hoge resolutie (figuur 3.4 b) is analoog aan dat van de conventionele meting, waardoor de stapsgewijze ontbinding bevestigd wordt.

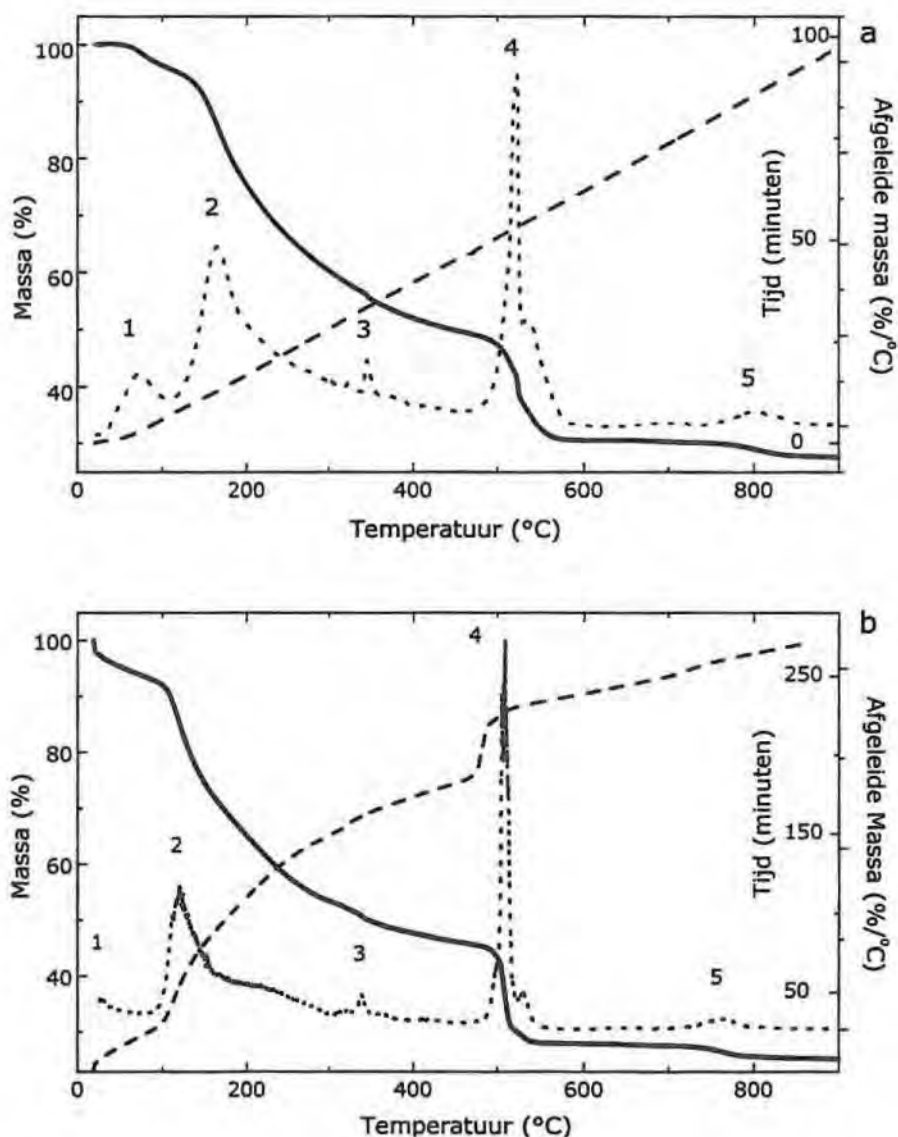


Fig. 3.4 TGA-metingen in droge lucht van een precursorgel bereid via sol-gelsynthese op basis van alkoxiden. (a) Constante opwarmingsnelheid 10°C/min. (b) Hoge-resolutie-opname met maximale opwarmingsnelheid 10°C/min. — TGA, DTG, ---- tijd als functie van de temperatuur.

Tabel 3.8 Gebieden van massaverlies en DTG-maxima tijdens de thermische ontbinding van de alkoxideprecursor in droge lucht.

	Gebied	10°C/min		Hoge resolutie	
		Massa-verlies (%)	Maximum (°C)	Massa-verlies (%)	Maximum (°C)
1	20-100°C	100-96	73	100-92	20
2	100-300°C	96-57	165	92-53	121
3	300-400°C	57-52	346	53-48	339
4	450-600°C	50-30	523	46-28	509
5	700-850°C	30-27	805	28-25	763

Het eerste maximum van de DTG-curve is opgeschoven naar kamertemperatuur als gevolg van de hoge-resolutie-optie: omdat het massaverlies reeds start bij kamertemperatuur, zal de opwarming niet aanvangen vooraleer de corresponderende reactie afgelopen is.

Hoge gevoeligheid- en resolutie-instellingen kunnen de scheiding van de overlappende decompositiestappen niet verbeteren. Hieruit kan besloten worden dat het overlappen van de ontbindingsreacties tussen 100°C en 600°C een eigenschap is inherent aan de precursor.

Gekoppelde FTIR-metingen

Het ontbindingsprofiel van de alkoxideprecursor is eveneens onderscheidbaar in de gekoppelde FTIR-spectra: Samenvallend met elk gebied van gewichtsverlies, wordt ook een karakteristiek FTIR-spectrum gedetecteerd van de vrijkomende gassen:

(1) Gebied tussen kamertemperatuur en 100°C

In het eerste ontbindingsgebied komen enkel absorpties voor bij 3900-3600 cm^{-1} en 1450-1750 cm^{-1} . Het massaverlies wordt toegeschreven aan het verdampen van water, gevormd tijdens de

condensatiereacties of geadsorbeerd aan het oppervlak van de gel. Tijdens het droogproces wordt de gel verwarmd boven het kookpunt van ethanol, hetgeen verklaart dat geen alcohol-absorpties zichtbaar zijn in dit gebied.

(2) Gebied tussen 100°C en 300°C

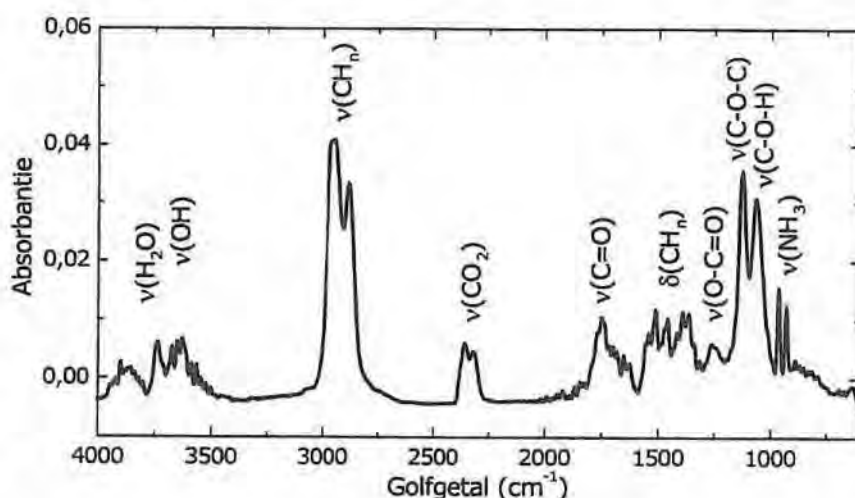


Fig. 3.5 FTIR-spectrum van vrijkomende gassen tijdens de ontbinding van de precursorgel tussen 100 °C en 300 °C.

Typische absorpties worden waargenomen voor alkylgroepen (3000-2800 cm^{-1} en 1470-1370 cm^{-1}), alcohol- (3700-3600 cm^{-1} en 1060 cm^{-1}), ether- (1130 cm^{-1}), (O-C=O)- (1263 cm^{-1}), ester- (1040 cm^{-1}) en carbonyl- (1750 cm^{-1}) functies naast H_2O , ammoniak (NH_3) (968 en 932 cm^{-1} [46, 47]) en een hoeveelheid CO_2 (3750-3600 cm^{-1} , 2400-2300 cm^{-1} [48] en 618-721 cm^{-1} [49]).

De alkyl-, alcohol- en etherabsorpties kunnen verklaard worden door verdampen van het solvent butoxyethanol (kookpunt 171°C). Het verdampen van het additief EAA (kookpunt 180°C) uit zich in het verschijnen van extra carbonyl-, ester- en O-C=O-

absorpties. Ammoniak en CO_2 komen vrij als resultaat van de ontbinding van de gebonden liganden ethyleendiamine respectievelijk EAA. Verdergezette condensatie kan resulteren in het vrijkomen van water.

(3) Gebied tussen 300°C en 400°C

Niettegenstaande het massaverlies tussen 300°C en 400°C onbeduidend lijkt, zijn de gassen die in dit temperatuurdomein vrijkomen duidelijk verschillend van de voorgaande, hetgeen duidt op andere zich voordoende reacties.

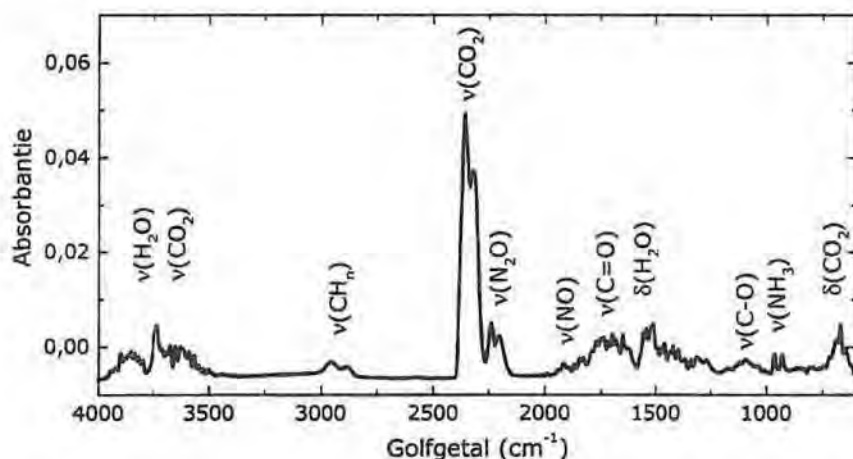


Fig. 3.6 FTIR-spectrum van vrijkomende gassen tijdens de ontbinding van de precursorgel tussen 300°C en 400°C .

Alkyl-, ether- en alcoholabsorpties zijn minder uitgesproken, terwijl progressief meer geoxideerde stikstofverbindingen ontstaan.

Aangenomen wordt dat na dit stadium alle vrije organische componenten verdwenen zijn, zodat hierna de ontbinding van de rigide gelmatrix de voornaamste bron van gasontwikkeling zal zijn.

(4) Gebied tussen 450°C en 600°C

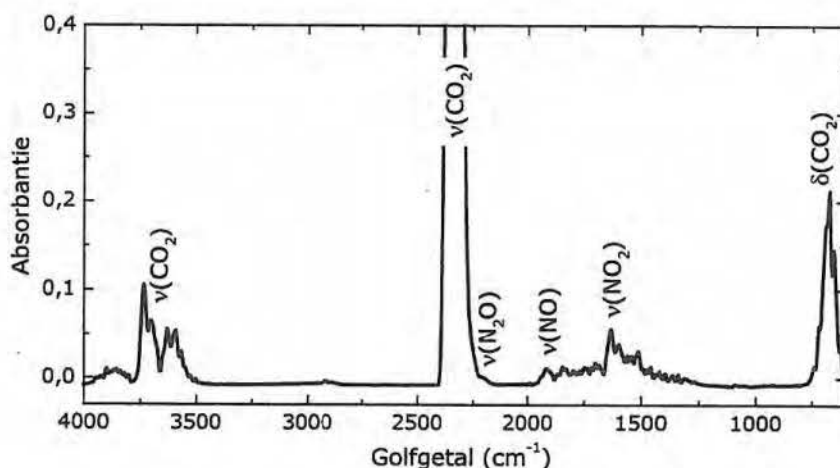


Fig. 3.7 FTIR-spectrum van vrijkomende gasen tijdens de ontbinding van de precursorgel tussen 450 °C en 600 °C.

Het meest uitgesproken massaverlies, tussen 450°C en 600°C, wordt niet waargenomen bij TGA-metingen in inerte atmosfeer, waardoor het kan verklaard worden als de oxidatieve verbranding van organische residu's in de gel. Hierbij komen voornamelijk CO₂ en H₂O vrij, maar ook NO₂ (1650-1550 cm⁻¹) [50] en in mindere mate N₂O (2260-2190 cm⁻¹) [51] en NO (1840-1920 cm⁻¹) [52].

Niettegenstaande gekend is dat in lucht stikstofhoudende verbindingen ontbinden met vrijstelling van N₂, kunnen de metalen, aanwezig in de gel katalytisch optreden en aanleiding geven tot de vorming van NO, dat op zijn beurt oxideert tot NO₂. De kleine hoeveelheden NH₃ en O-C=O worden toegekend aan de vrijstelling van overgebleven organisch materiaal in de gelmatrix.

Tabel 3.9 Overzicht van de functionele groepen waarneembaar in de FTIR-spectra van vrijgestelde gassen gedurende de thermische decompositie van de alkoxideprecursor in droge lucht. (- wordt niet waargenomen, + absorptie is aanwezig, + absorptie is voornamelijk aanwezig in corresponderend ontbindingsgebied.)

Groep	Golfgetal (cm ⁻¹)	Toekenning	Ontbindingsgebied				
			1	2	3	4	5
H ₂ O	3900-3600	$\nu(\text{HOH})$	+	-	-	+	-
	1750-1450	$\delta(\text{HOH})$	+	-	-	+	-
OH	3700-3600	$\nu(\text{OH})$	-	+	?	-	-
CH ₂ /CH ₃	3000-2800	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_n), \nu_{\text{s}}(\text{CH}_n)$	-	+	+	-	-
	1470-1370	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_n), \delta_{\text{s}}(\text{CH}_n)$	-	+	+	-	-
C-O-C ether	1130	$\nu(\text{C-O})$	-	+	+	-	-
C-O-H	1060	$\nu(\text{C-O})$	-	+	+	-	-
C-O-C ester	1040	$\nu(\text{C-O})$	-	+	+	+	-
O-C=O	1263	$\nu(\text{C-O})$	-	+	+	+	-
C=O	1750	$\nu(\text{C=O})$	-	+	+	-	-
NH ₃	968 / 932	$\nu_2(\text{NH}_3)$ [53]	-	+	+	+	-
CO ₂	3750-3600	$(\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}})(\text{OCO}),$ $(2\delta + \nu_{\text{as}})(\text{OCO})$	-	+	+	+	+
	2400-2300	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	-	+	+	+	+
	618-721	$\delta(\text{OCO})$	-	+	+	+	+
N ₂ O	2260-2190	$\nu_1(\text{N}_2\text{O})$	-	-	-	+	-
NO	1840-1920	$\nu(\text{NO})$	-	-	-	+	-
NO ₂	1650-1550	$\nu_3(\text{NO}_2)$	-	-	-	+	-

(5) Gebied tussen 700°C en 850°C

Het geringe massaverlies vanaf 700°C, dat gepaard gaat met de vrijstelling van enkel CO₂, is te wijten aan de ontbinding van bariumcarbonaat (BaCO₃) tot bariumoxide (BaO). Hoewel zuiver BaCO₃ slechts vanaf temperaturen boven 1000°C ontbindt, werd

aangetoond dat in aanwezigheid van Y en Cu de vorming van BaO reeds start bij 750°C [54, 55].

Bespreking

De resultaten van de gecombineerde TGA-FTIR-experimenten kunnen als volgt in verband gebracht worden met de ontbinding van de precursor:

In het eerste stadium van de ontbinding van de precursor verdampt het vloeistofgedeelte van de gel, dat in de holten van de rigide matrix wordt vastgehouden. Tot ongeveer 300°C verdampen water, solvent butoxyethanol, en vrij voorkomende liganden, zoals ethylacetoacetaat (kookpunt 180°C).

De herschikking en vervolgens ontbinding van gebonden liganden gebeurt voornamelijk in het gebied na 300°C. Ammoniak is afkomstig van ethyleendiamine en resulteert waarschijnlijk uit de vervanging van dit ligand door zuurstofbruggen tussen de metalen. Op dezelfde manier kunnen ontbindingsproducten van ethylacetoacetaat ontstaan.

Tussen 450°C en 600°C gebeurt de oxidatieve verbranding van het organisch deel van de rigide matrix zelf onder vrijzetting van H₂O, CO₂ en geoxideerde stikstofverbindingen. De laatste duiden ondubbelzinnig op de betrokkenheid van het ligand ethyleendiamine in de rigide gelstructuur en dus op het belang van de modificanten in de synthese van de precursor.

Bij 600°C resten enkel nog gemengde metaaloxiden en bariumcarbonaat. De reacties zijn daarom vanaf nu identiek aan deze van de vastefasesynthese. De startcomponenten zijn evenwel op moleculaire schaal gemengd zodat de supergeleidende fase hoogstwaarschijnlijk daardoor bij atmosferische druk kan gevormd worden.

3.2.4 Problemen bij de alcoholgebaseerde sol-gelroute

Stoichiometrische controle en reproduceerbaarheid van de precursorsynthese voor YBa₂Cu₄O₈ zijn niet haalbaar zolang de

belangrijke praktische problemen die zich voordoen, blijven bestaan. Verschillende van deze problemen kunnen ongetwijfeld opgelost worden, doch dit vereist een uitgebreide theoretische en experimentele studie, die niet in de bedoeling en mogelijkheden van dit doctoraatswerk is vervat.

De moeilijkheden worden als volgt samengevat:

- (i) De synthese van zuivere alkoxiden is zeer complex en bovendien niet controleerbaar.
- (ii) De weinige commercieel beschikbare alkoxiden kennen een zeer hoge kostprijs.
- (iii) Ze blijken bovendien niet altijd de vermelde zuiverheidsgraad te bezitten.
- (iv) Controle van de zuiverheid en eventuele zuivering van alkoxiden is wegens hun reactiviteit zeer moeilijk realiseerbaar.
- (v) Hoewel producten beschikbaar zijn met formule $M(OR)_n$ kunnen ze overeenkomen met verschillende oligomere structuren. De moleculaire samenstelling van mengsels met alkoxiden kan zeer complex zijn en bovendien is het zeer moeilijk hun structuur te achterhalen.

3.2.5 Besluit

De alcoholgebaseerde sol-gelroute op basis van alkoxiden is een zeer flexibele methode, waarin tal van parameters kunnen aangepast worden teneinde een precursor te bekomen die resulteert in een eindproduct met optimale eigenschappen. Nochtans is de kennis van de chemie van alkoxidesystemen van Y, Ba en Cu zeer beperkt, zodat men zich voornamelijk moet verlaten op experimentele ervaring bij het uitstippelen van een geschikte sol-gelroute.

De bereiding van een homogene precursor via de alcoholgebaseerde sol-gelmethode op basis van gemodificeerde alkoxiden is mogelijk (paragrafen 3.2.2 en 3.2.3.2). Een diepgaande studie van de eigenschappen van Y-, Ba- en Cu-alkoxiden en chemische

modificanten om de syntheseroute theoretisch te doorgronden en beter te begrijpen dringt zich echter op.

Met behulp van de gekoppelde TGA-FTIR-technieken, kan een beeld gevormd worden van de thermische ontbinding van de alkoxide-precursor welk gerelateerd kan worden aan de structuur van de gel en de rol van verschillende modificanten hierin (paragraaf 3.2.3.3).

Evenwel is door problemen van praktische aard (paragraaf 3.2.4) de alcoholgebaseerde sol-gelsynthese van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ via alkoxiden moeilijk haalbaar en is de bereiding via deze methode van derivaten met subtiele samenstellingsverschillen, hetgeen in het kader van dit doctoraatswerk wordt beoogd, zeker niet aangewezen.

3.3 Watergebaseerde sol-gelsynthese op basis van acetaten en wijnsteen zuur

3.3.1 Literatuur

Overdreven hydrolyse reacties, en bijgevolg neerslagvorming, worden in de watergebaseerde sol-gelroute (paragraaf 1.4) voorkomen door gebruik te maken van het complexerend vermogen van liganden zoals acetaten. Uit het partieelladingsmodel kan immers afgeleid worden dat door complexvorming de partiële lading op de waterstofatomen van solvaterende watermoleculen afneemt waardoor minder neiging ontstaat tot deprotonatie. Als gevolg hiervan treden de hydrolyse reacties trager op en kan op een gecontroleerde manier een gecondenseerde structuur gevormd worden.

Tabel 3.10 Illustratie van de verandering van partiële lading $\delta(H)$ op het proton van een solvaterend watermolecule onder invloed van complexering door acetaatliganden, berekend volgens het partieelladingsmodel (vgl. 1.11-1.12).

Gesolvateerd molecule	$\bar{\chi}$	$\delta(H)$
$Cu(OH_2)_6^{2+}$	2.7549	0.2751
$Cu(CH_3COO)_2(OH_2)_2$	2.5758	0.1863

De moeilijkheid bestaat er evenwel in te voorkomen dat tijdens het verdampen van het solvent, teneinde de condensatiereacties te bevorderen, acetaten of hydroxiden neerslaan als kristallijne fase.

In de literatuur worden verschillende mogelijkheden gerapporteerd om een amorfe gel te bekomen uitgaande van een oplossing van Y-, Ba- en Cu-acetaten voor de bereiding van Y-123 en Y-124.

Catania et al. [29, 56] onderzochten experimenteel het pH-gebied waarin een amorfe gel kan ontstaan bij indampen van de acetatenoplossing voor de bereiding van Y-123: Bij te hoge zuurtegraad, $\text{pH} > 6.1$, nemen ze het uitvlokken van koperhydroxide waar, terwijl zich bij lage pH, kleiner dan 5.6, koperacetaatkristallen vormen. Neerslag van $\text{Y}(\text{OH})_3$ wordt slechts gevormd bij pH-waarden hoger dan 7.5 terwijl $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oplosbaar is over een betrekkelijk ruim pH-gebied. Wanneer zodoende de zuurtegraad wordt aangepast zodat de pH tussen 5.6 en 6.1 ligt, wordt bij afdampen van het solvent een amorfe acetaatgel bekomen. G. V. R. Rao et al. [39, 57] kwamen tot dezelfde conclusie en bekomen monofasisch Y-123 uitgaande van een acetatenoplossing bij $\text{pH} = 6.0$, terwijl onzuiverheidsfasen worden waargenomen wanneer men uitgaat van startoplossingen bij hogere pH.

Admaiai et al. [58, 59] gebruiken hetzij ethyleendiamine, hetzij ammoniak om de zuurtegraad van een oplossing van acetaten in azijnzuur aan te passen teneinde een homogene gel te bekomen voor de synthese van Y-123-poeders.

Het neerslaan van acetaten kan ook vermeden worden door toevoeging van liganden die sterker chelateren dan acetaten. Houssain en Sayer [60, 61] lossen acetaten van Y, Ba en Cu in de verhouding $\text{Y/Ba/Cu} = 1/2/3$ op in hetzij salicylzuur ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$) hetzij melkzuur ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) en spinnen hiermee films na toevoeging van ethyleenglycol als viscositeitscontroleerend additief. De groep van Van der Biest [62] besluit na vergelijking van verschillende complexerende additieven dat het gebruik van EDTA ($((\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)$) en DTPA ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_2(\text{CH}_2\text{COOH})$) resulteert in Y-123-poeders met betere morfologische en supergeleidende eigenschappen dan de poeders bereid met als complexvormer wijnsteenzuur of citroenzuur ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COH}(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$).

Het gebruik van complexerende additieven in de acetaatgebaseerde sol-gelbereiding van Y-124 bij 1 atmosfeer wordt vermeld door de volgende auteurs:

König en Gritzner [63] voegen citroenzuur of wijnsteen zuur toe aan een oplossing van Y-nitraat en Cu- en Ba-acetaat. Een homogene gel wordt bekomen wanneer de pH wordt aangepast tot 5.8 met NH_3 . Steger en Wang [64] slagen in de vorming van een heldere gel door oplossen van acetaten in azijnzuur en toevoegen van wijnsteen zuur als complexerend additief waarna de pH wordt verhoogd tot 6.2 met NH_3 . De synthese van Y-124 vertrekkend van acetaten in combinatie met wijnsteen zuur (wijnsteen zuur/Cu = 0.43) wordt gepubliceerd door Fujihara et al. [65, 66]. Wijnsteen zuur wordt eveneens verkozen door A. Kareiva, M. Karppinen en L. Niinistö [67, 68] in de acetaatgebaseerde sol-gelsynthese van Y-124-poeder: Aan een oplossing van Y-, Ba- en Cu-acetaten wordt wijnsteen zuur toegevoegd zodat de pH 5.6 bedraagt (wijnsteen zuur/Cu = 0.44) vooraleer de oplossing te condensereren. Uit de evaluatie van de liganden ascorbinezuur, citroenzuur, 1,2-ethaandiol, polyvinylalcohol ($[-\text{CH}_2-\text{CHOH}-]_n$), succinezuur ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) en wijnsteen zuur blijkt enkel het gebruik van 1,2-ethaandiol en wijnsteen zuur te resulteren in een heldere gel die leidt tot monofasisch $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [69].

3.3.2 Synthese van de precursor

Vermits acetaten veel minder reactief zijn dan alkoxiden, kan de synthese van de precursor in normale atmosferische omstandigheden uitgevoerd worden. De acetaten worden bewaard in een exsiccator.

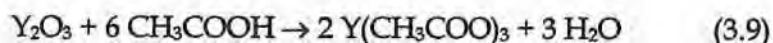
3.3.2.1 *Yttriumacetaat*

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -poeder

Synthese-experimenten die rechtstreeks vanuit yttriumacetaat-poeder $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%) vertrekken, leveren goede resultaten op, doch het $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is erg hygroscopisch en vertoont bijgevolg geen constant moleculegewicht. Het is daarom niet mogelijk om via afwegen van het acetaat de juiste hoeveelheid Y te bekomen voor gebruik in de precursorsynthese.

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ -oplossing

Omdat het oxide van yttrium gedurende langere tijd stabiel blijft in een exsiccator, wordt verkozen het yttriumacetaat bij elke synthese van de precursor te bereiden door een correct afgewogen hoeveelheid yttriumoxide op te lossen in azijnzuur (vgl 3.9):



Een yttriumacetaatoplossing wordt bereid door 0.003125 mol of 0.70566 g Y_2O_3 -poeder (Acros, 99.99%) op te lossen in 100 ml 0.2 M azijnzuur (CH_3COOH , UCB, 99-100%) bij 60°C gedurende ongeveer 12 uur.

3.3.2.2 *Bariumacetaat*

$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -oplossing

Uit TGA-metingen (paragraaf 3.3.3.3) op commercieel bariumacetaat (Aldrich, 99%) kan besloten worden dat het product geen hydraatwater bevat. De molaire massa van het product blijft stabiel waardoor de juiste hoeveelheid barium nauwkeurig kan afgewogen worden.

Voor gebruik in de precursorsynthese wordt 0.0125 mol of 3.19270 g $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ opgelost in 25 ml water, waardoor de concentratie aan Ba 0.5 M is.

3.3.2.3 Koperacetaat

Koperacetaat is commercieel beschikbaar onder de vorm van het monohydraat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, extra zuiver).

Via TGA-MS wordt eerst de exacte hoeveelheid hydraatwater bepaald (paragraaf 3.2). Tussen 90°C en 180°C verliest het product 9% van zijn massa aan water, hetgeen overeenkomt met 1 molecule H_2O per $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Vervolgens kan door afwegen van 4.99126 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de juiste hoeveelheid koper (0.025 mol) voor de synthese van de precursor bekomen worden.

3.3.2.4 Heldere ternaire precursoroplossing van acetaten

De precursoroplossing wordt bereid door in de beker met de kleurloze oplossing van yttriumacetaat het koperacetaat kwantitatief over te brengen met ongeveer 50 ml H_2O waarbij het koperacetaat onmiddellijk oplost. Het resulterend mengsel is helder blauw en wordt, afgedekt met een horlogeglas, gedurende 2 uur bij 60°C geroerd. Tenslotte wordt de heldere $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -oplossing toegevoegd, waarna opnieuw minstens 2 uur wordt geroerd bij 60°C en vervolgens bij kamertemperatuur.

3.3.2.5 Modificatie met wijnsteenzuur en condensatie tot een gel

De hydrolyse- en condensatiereacties, die tot de vorming van een gel moeten leiden, worden uitgevoerd door langzaam het solvent te laten verdampen bij 65°C.

Uit de literatuur is geweten dat koperacetaat hierbij kan kristalliseren en neerslaan, waardoor de homogeniteit van de precursor wordt tenietgedaan [29, 56]. Het uitkristalliseren van koperacetaat kan vermeden worden door modificatie van de pH alsook door chelaterende liganden, bijvoorbeeld wijnsteenzuur, toe te voegen waarvan het kopercomplex niet uitkristalliseert in het respectievelijke pH-gebied.

Condensatie van de niet-gemodificeerde oplossing

De pH van de acetaatoplossing bij kamertemperatuur bedraagt 6.1. Indampen van de oplossing als dusdanig, door deze onafgedekt en al roerend bij 65°C te verwarmen, leidt tot de vorming en aangroei van ruitvormige koperacetaatkristallen.

Condensatie na modificatie met wijnsteenzuur

Toevoegen van ongeveer 1.65 g wijnsteenzuur ($\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}$, Aldrich, p.a.) opgelost in 20 ml water (wijnsteenzuur/koper ≈ 0.44), vermindert de zuurtegraad tot pH 5.6. Het wijnsteenzuur kan stabiele complexen vormen met de koperionen [70] en zal daardoor verhinderen dat koperacetaat-complexen uitkristalliseren. Wanneer na deze modificatie de oplossing wordt ingedampt, blijft het geheel helderblauw gedurende de volledige condensatie-procedure, waarbij de viscositeit gevoelig toeneemt en na ongeveer 8 uur een glasachtig helderblauw gel gevormd is. Verder drogen bij 80°C in een oven, resulteert in een gel die kan gemalen worden in een agaadmortier tot een lichtblauw zeer fijnkorrelig precursorpoeder.

3.3.2.6 Overzicht van de syntheseprocedure

In figuur 3.8 wordt de procedure voor de bereiding van precursoren voor Y-124 via de watergebaseerde sol-gelmethode op basis van acetaten en wijnsteenzuur schematisch weergegeven. De synthesesen

worden uitgevoerd zodanig dat telkens 0.00625 mol precursorpoeder (Y/Ba/Cu = 1/2/4) bereid wordt (tabel 3.11).

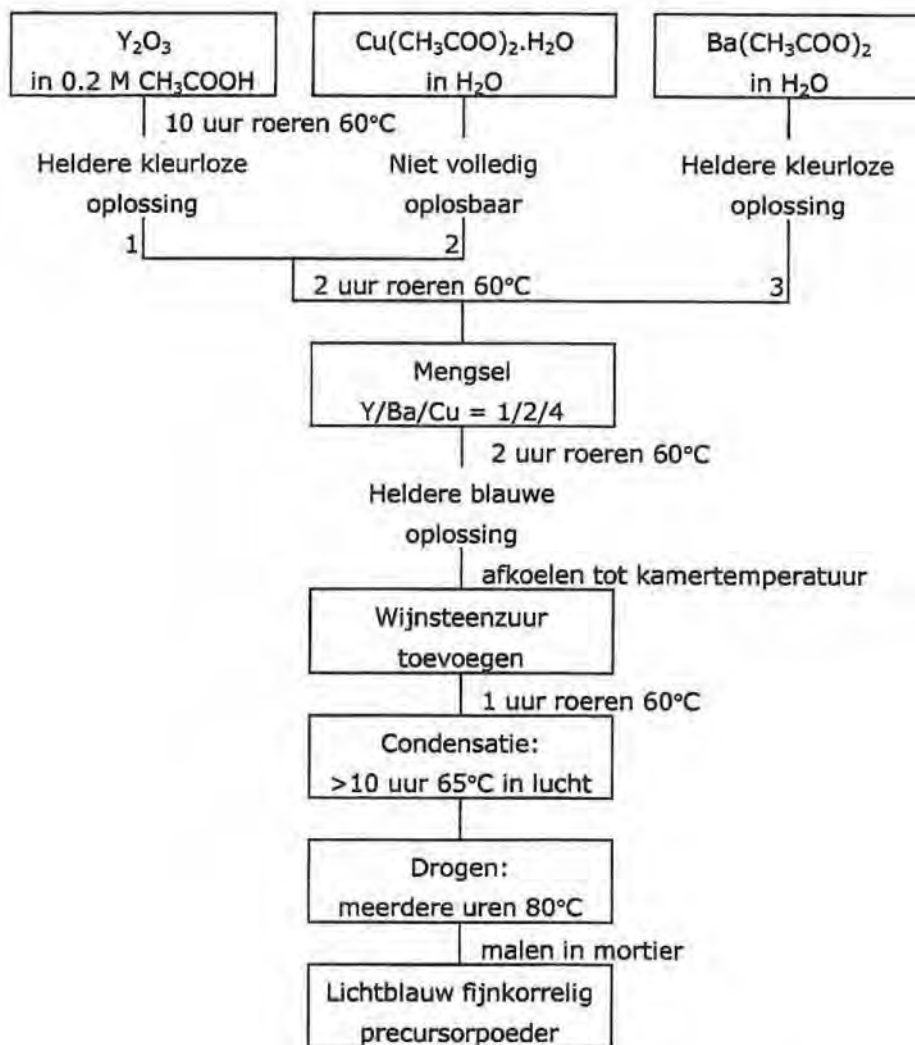


Fig. 3.8 Schema van de watergebaseerde sol-gelbereiding van een precursorpoeder voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur.

Tabel 3.11 Startproducten en hoeveelheden ervan gebruikt voor de synthese van de precursoroplossing voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

Verbinding	Aantal mol	Aantal gram	Oplossing in
Y_2O_3	0.003125	0.70566	100 ml 0.2 M CH_3COOH
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.025	4.99126	50 ml H_2O
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.0125	3.19270	25 ml H_2O
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	0.011	1.65	20 ml H_2O

3.3.3 Karakterisering van de precursor

3.3.3.1 Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES

De elementaire samenstelling van de gel, met betrekking tot de verhouding van de metalen, wordt gecontroleerd via ICP-AES-metingen. Hiertoe wordt een oplossing bereid van 0.02 g precursorpoeder in 100 ml 1%v/v HNO_3 , welke vervolgens nog tien maal verdund wordt in 1%v/v HNO_3 . De concentratie van de metalen Y, Ba en Cu in deze analytoplossing wordt bepaald volgens de procedure, beschreven in hoofdstuk 2 (paragraaf 2.2).

Uit ICP-AES-metingen op het eindproduct blijkt dat de samenstelling na oxidatieve thermische behandeling binnen de nauwkeurigheidsmarge van de techniek en de experimentele fout dezelfde blijft als deze van de precursor, waaruit besloten wordt dat geen vluchtige metaalhoudende componenten gevormd worden tijdens de warmtebehandeling van de precursor.

Wanneer de beginproducten correct worden afgewogen, kan reproduceerbaar een product met samenstelling $Y / Ba / Cu = 1.00 / 2.00 \pm 0.02 / 4.00 \pm 0.02$ bereid worden.

3.3.3.2 Rasterelektronenmicroscopie

Structuur van de precursorgel

Figuur 3.9 toont secundaire-elektronenbeelden van het bij 80°C gedroogde precursorpoeder en illustreert duidelijk de vorming van een monolitische amorfe acetaat-tartraatgel.



Fig. 3.9 SE-beelden bij verschillende vergrotingen van de acetaat-tartraat-precursor, gedroogd bij 80 °C en gemalen in een mortier. De donkere delen in het rechtse beeld zijn barsten, ontstaan als gevolg van het hoog vacuüm in de specimenruimte.

De lichtere kleine korrels hebben in het BSE-beeld dezelfde grijs tint als de rest van de fase, en zijn bijgevolg geen onzuiverheden, doch deeltjes die bovenop de monolitische fase gelegen zijn. Waarschijnlijk zijn het brokstukjes die resulteren uit het malen van de precursor.

Samenstelling van de precursorgel

EDX-analysen op verschillende plaatsen van het precursoroppervlak tonen aan dat de elementen Y, Ba en Cu zeer homogeen verdeeld zijn over de gehele monolitische structuur. Geen yttrium-, barium- of koperrijke plaatsen kunnen worden teruggevonden.

De acetaat-tartraatprecursor voor Y-124, die bereid wordt via een watergebaseerde sol-gelmethode, manifesteert zich als een zeer homogene monolitische gel.

3.3.3.3 FTIR-spectrometrie

In figuur 3.10 is het infraroodspectrum weergegeven van de acetaat-tartraatprecursor.

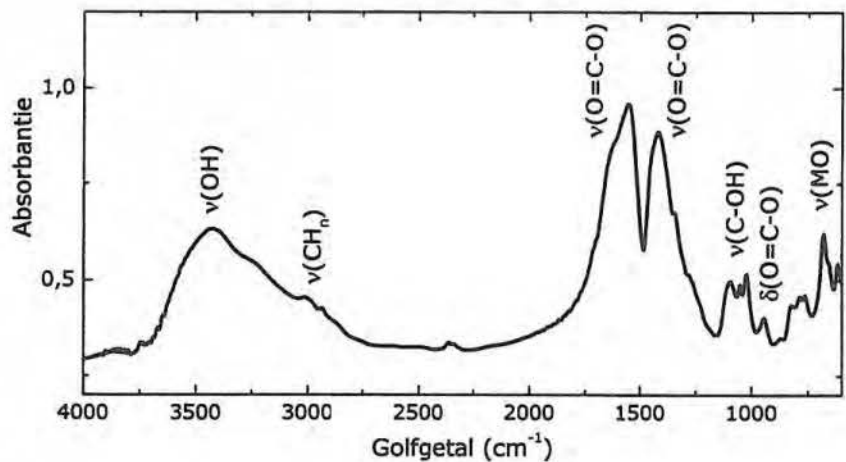


Fig. 3.10 FTIR-spectrum (KBr-Pastille) van de acetaat-tartraatprecursor voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, gedroogd bij 80 °C.

De brede band in het spectrum bij 3700 cm^{-1} tot 2700 cm^{-1} resulteert uit OH-rekvibraties bij gecondenseerde systemen. Deze vibraties kunnen afkomstig zijn van de OH-liganden die nog geen condensatiereacties ondergingen, van intermoleculaire waterstofbruggebonden watermoleculen alsook van de -OH functionele groepen op de tartraatliganden, aanwezig in de gel. Gesuperponeerd op de brede absorptie vindt men tussen 3100 cm^{-1} en 2900 cm^{-1} de rekvibraties van de acetaat- CH_3 -groepen. Het spectrum vertoont intense carboxylaatabsorpties bij 1550 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{C}-\text{O})$) en 1415 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{C}-\text{O})$). De opsplitsing $\Delta\bar{\nu}$ tussen ν_{as} en ν_{s} is een indicatie voor de aard van de binding die het metaal met de carboxylaatgroep aangaat [71]. Wanneer $\Delta\bar{\nu}$ groter is dan 200 cm^{-1} , wordt de carboxylaatvibratie gerelateerd aan een unidentaatcoördinatie. $\Delta\bar{\nu}$ kleiner dan 105 cm^{-1} suggereert chelatie terwijl een $\Delta\bar{\nu}$ -waarde tussen 105 cm^{-1} en 200 cm^{-1} de aanwezigheid aanduidt van brugvormende en/of chelaatvormende carboxylaatliganden. De opsplitsing die in het spectrum van de acetaat-tartraatprecursor wordt waargenomen bedraagt 135 cm^{-1} en duidt op de aanwezigheid van brugvormende of chelaterende acetaten [72, 73]. Tussen 1000 cm^{-1} en 1100 cm^{-1} bevinden zich absorpties mogelijk resulterend uit $\nu(\text{C}-\text{OH})$ -vibraties van de alcoholgroepen van tartraatliganden. De deformatievibratie van de acetaat-carboxylgroep bevindt zich bij 940 cm^{-1} . De absorpties bij lage golfgetallen (683 cm^{-1} , 658 cm^{-1} en 613 cm^{-1}) zijn kenmerkend voor metaal-zuurstofbindingen.

Men kan besluiten dat in de gecondenseerde gelstructuur zowel de acetaat- als de tartraatliganden aanwezig zijn. Vermits geen intense absorptie bij 1770 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$) wordt waargenomen, kan besloten worden dat de acetaatgroepen (resp. tartraatgroepen) gebonden zijn in de gelmatrix. Belangrijk is dat kan aangetoond worden dat de acetaatgroepen de metalen onderling verbinden volgens een brugvormende of chelaterende coördinatie.

3.3.3.4 Thermische ontbinding van de precursor

Net zoals de alkoxideprecursor, bevat de acetaat-tartraatprecursor een behoorlijk aandeel aan organische verbindingen, zodat de gekoppelde TGA-FTIR-techniek nodig is om een beeld te vormen van de ontbinding of vorming van fasen tijdens de oxidatieve warmtebehandeling. De verschillende acetaten worden ook afzonderlijk bestudeerd teneinde hun thermische ontbinding te vergelijken met deze van de precursor.

TGA-DTG van $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

In figuur 3.11 is het thermogram weergegeven van het bereide yttriumacetaat. Het profiel komt overeen met dat van het commerciële $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

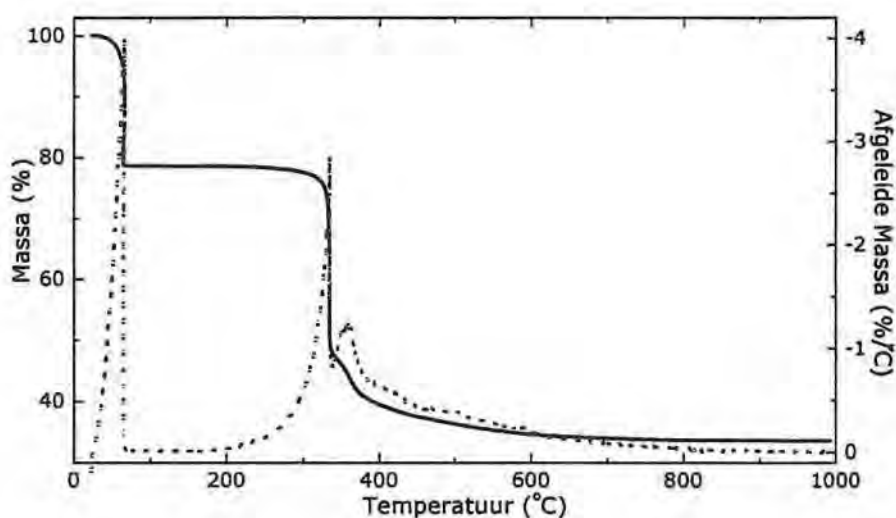


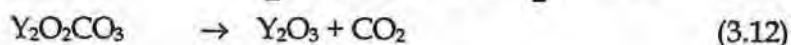
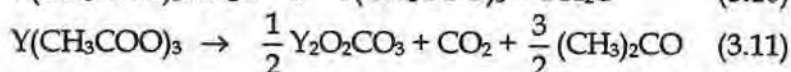
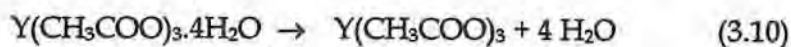
Fig. 3.11 Thermogram van $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in droge lucht, opgenomen met hoge-resolutie-parameters bij maximale opwarmingsnelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA (volle lijn) en DTG (stippellijn).

Bij 63°C wordt het hydraatwater vrijgesteld, aangetoond door gekoppelde FTIR-metingen. Het massaverlies komt overeen met vier watermoleculen per molecule yttriumacetaat. De ontbinding van het acetaat start vanaf ongeveer 300°C, onmiddellijk gevolgd door een tweede kleine ontbindingsstap bij 361°C resulterend in het oxide (op basis van de residuele massa, zie tabel 3.12). De ontbinding via een niet-stabiel intermediair is dus mogelijk.

Tabel 3.12 Thermogravimetrische gegevens van de ontbinding van bereid $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ bij hoge resolutie (max. opwarmingsnelheid = 10 °/min) in droge lucht. MG is de moleculaire massa van het gevormd product.

T (°C)	Massa (%)	Massa (%)	Gevormd product	MG
DTG-max	experiment	theoretisch		(g/mol)
-	100.0	100.0	$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$	338.10
63	78.5	78.7	$Y(CH_3COO)_3$	226.04
334	?	39.9	$\frac{1}{2} Y_2O_2CO_3$ [67]	134.91
361	33.5	33.5	$\frac{1}{2} Y_2O_3$	112.90

Op basis van de residuele massa's uit het thermogram kan de ontbinding van yttriumacetaat beschreven worden overeenkomstig met wat in de literatuur wordt vermeld [67]: Het acetaat ontbindt onder vrijstelling van aceton en CO_2 via het intermediair oxocarbonaat dat evenwel snel verder reageert tot het oxide (vgl. 3.10-3.12).



In het gekoppeld FTIR-spectrum wordt evenwel eerst azijnzuur waargenomen vóór aceton wordt vrijgesteld. Steeds wordt ook CO_2

waargenomen en een kleine hoeveelheid CO die toeneemt naarmate de temperatuur stijgt. Het ontbindingsmechanisme van yttriumacetaat is daarom mogelijk complexer dan hetgeen voorgesteld wordt in de literatuur.

TGA-DTG van $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Figuur 3.12 toont het thermogram van bariumacetaat, opgenomen in droge lucht.

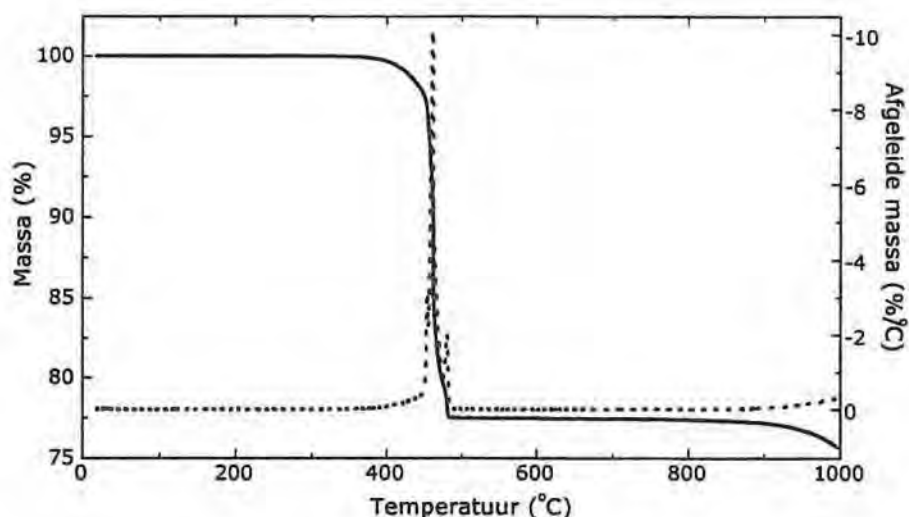


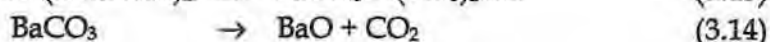
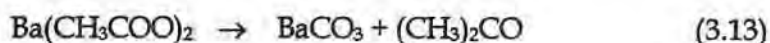
Fig. 3.12 Thermogram van $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in droge lucht. Hoge-resolutie-opname met maximale opwarm snelheid $10^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA (volle lijn) en DTG (stippellijn).

Zoals uit de figuur en tabel 3.13 blijkt, bevat bariumacetaat geen hydraatwater en ontbindt het vanaf 400°C tot BaCO_3 , dat zelf pas vanaf 900°C omzet in BaO .

Tabel 3.13 Waargenomen en theoretische massa's tijdens de ontbinding van Ba(CH₃COO)₂ in droge lucht bij hoge resolutie met maximale opwarmingsnelheid van 10 °C/min.

T (°C)	Massa (%)	Massa (%)	Gevormd product	MG
DTG-max	exp.	theor.		(g/mol)
-	100.0	100.0	Ba(CH ₃ COO) ₂	255.42
461	77.4	77.3	BaCO ₃	197.34
>1000	-	60.0	BaO	153.33

De ontbindingsproducten passen in het schema (vgl. 3.13-14), voorgesteld door Duval et al. [74], waarbij bariumacetaat ontbindt tot carbonaat onder vrijstelling van aceton en vervolgens verder ontbindt tot het oxide:



In het FTIR-spectrum van de vrijkomende gassen tijdens de eerste ontbindingsstap (460°C) verschijnen absorpties van aceton (typische acetonabsorpties $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{CH}_3)$ en $\nu(\text{C}-\text{C})$ komen voor bij 1733 cm⁻¹, 1378 cm⁻¹ en 1213 cm⁻¹ respectievelijk) alsook van CO en CO₂ (figuur 3.13).

De acetonabsorpties kunnen verklaard worden door het mechanisme van Duval.

Teneinde de CO- en CO₂-absorpties bij 460°C alsook de bijkomende kleine schouder in het DTG-profiel te verklaren, dient ook hier het ontbindingsmechanisme van bariumacetaat grondiger bestudeerd te worden.

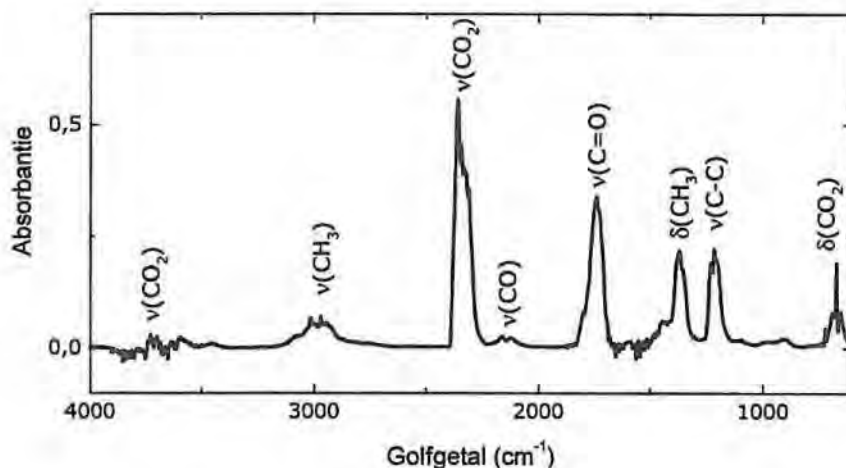


Fig. 3.13 FTIR-spectrum van vrijgestelde gassen tijdens de ontbinding van $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in droge lucht bij ongeveer 460°C . De vibratiespectra van aceton, CO_2 en CO worden waargenomen.

TGA van $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

De thermische ontbinding van commercieel koperacetaatmonohydraat wordt weergegeven in figuur 3.14.

Tabel 3.14 Waargenomen en theoretische massa's tijdens de ontbinding van $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in droge lucht bij hoge resolutie met maximale opwarmingsnelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

T ($^\circ\text{C}$) DTG-max	Massa (%) experiment	Massa (%) theoretisch	Gevormd product	MG (g/mol)
-	100.0	100.0	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	199.65
128	90.9	91.0	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	181.63
252	37.9	37.8	Cu_4O_3 [75]	75.55
-	39.7	39.8	CuO	79.54

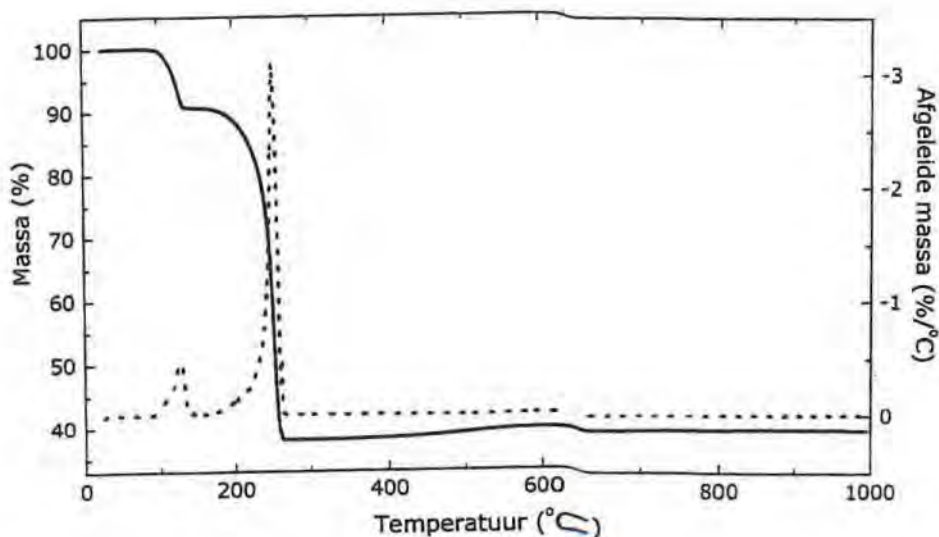
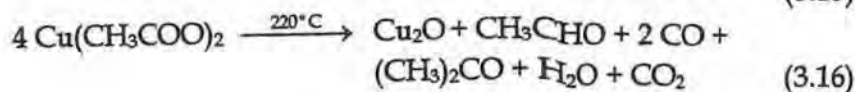
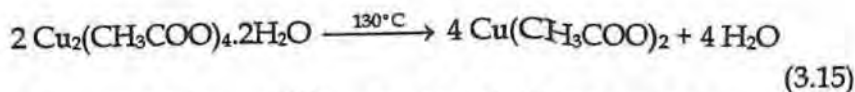
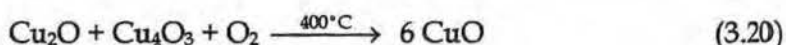
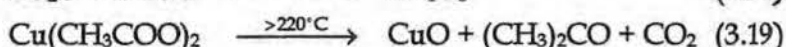
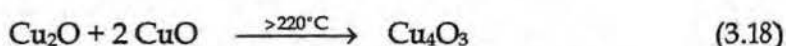
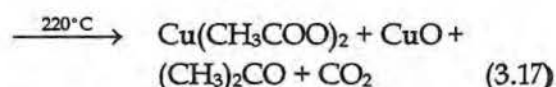


Fig. 3.14 Thermogram van $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in droge lucht opgenomen met hoge-resolutie-parameters en maximale opwarmingsnelheid $10^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA (volle lijn) en DTG (stippellijn).

De eerste ontbindingsstap (bij 128°C) komt overeen met de dehydratatie van één equivalent H_2O . Het koperacetaat dat hierdoor ontstaat, ontbindt snel (doch niet explosief omwille van de hoge-resolutie-optie) bij ongeveer 250°C . Vanaf 300°C neemt de massa van het product langzaam toe tot 800°C . De massa van het residu stemt overeen met CuO .

De ontbinding van koperacetaat in lucht wordt als volgt beschreven door Mansour et al. [75] vgl. 3.15 - 3.20





De massa's waargenomen in onze metingen kunnen het schema van Mansour globaal bijtreden, doch de afzonderlijke reacties kunnen niet gestaafd worden. Bovendien worden na de dehydratatiestap in het FTIR-spectrum azijnzuur en een weinig CO_2 alsook CO waargenomen. De gassen die tijdens de ontbinding worden waargenomen komen niet overeen met de reactieproducten in het schema van Mansour (in deze studie worden de gassen niet on-line gemeten).

Gezien de resultaten van de TGA-FTIR-experimenten, is het duidelijk dat een grondige studie van het ontbindingsmechanisme van de afzonderlijke acetaten zich opdringt.

TGA-FTIR van de acetaat-tartraatprecursor

Naast acetaat- en tartraat-liganden komen in de acetaat-tartraat-precursor zeer waarschijnlijk oxobridgen, hydroxobridgen en aqua-liganden voor. De structuur is bijgevolg zeer complex waardoor de interpretatie van de thermische ontbinding ervan niet evident is.

Figuur 3.15 illustreert de ontbinding van een acetaat-tartraat-precursor in droge lucht.

Het thermogram kan opgedeeld worden in vijf ontbindingsgebieden, waarbij de gekoppelde FTIR-metingen telkens een karakteristiek spectrum vertonen:

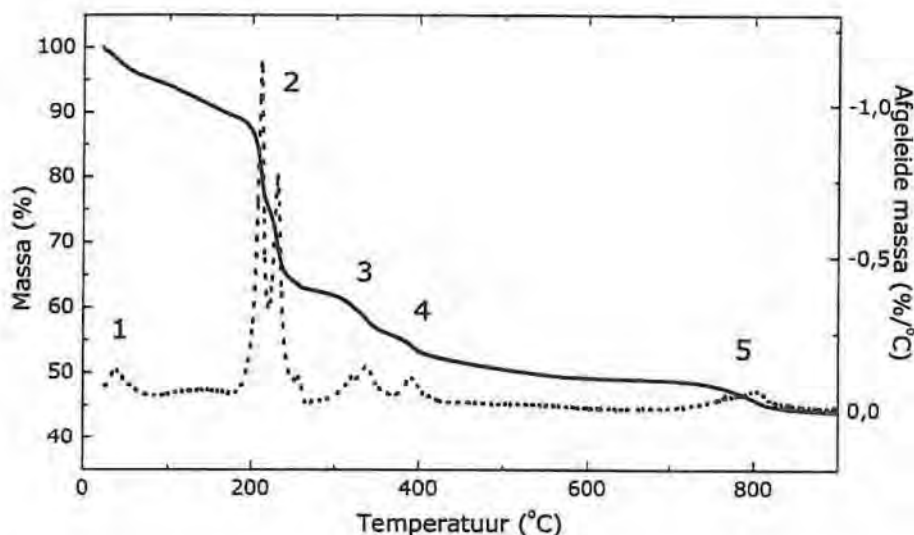


Fig. 3.15 Thermogram van de ontbinding van de acetaat-tartraatprecursor voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ in droge lucht bij hoge resolutie met maximale opwarm-snelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

(1) Gebied tussen 20°C en 180°C

Het massaverlies vóór 200°C resulteert uit verdampen van water, zoals bevestigd wordt door de gekoppelde FTIR-spectra. Het water kan afkomstig zijn van condensatiereacties, residueel solvent, hydraatwater of geadsorbeerd water.

(2) Gebied tussen 180°C en 280°C

Het FTIR-spectrum dat in dit gebied wordt waargenomen vertoont naast de absorpties van CO_2 -gas het infraroodspectrum van azijnzuur. De reacties die plaatsgrijpen, kunnen hierdoor ondubbelzinnig worden toegeschreven aan ontbinding van acetaatliganden van de precursor, daar hetzelfde gasspectrum wordt geregistreerd als bij de ontbinding van afzonderlijke acetaten (behalve van bariumacetaat waarbij aceton wordt vrijgesteld bij 460°C).

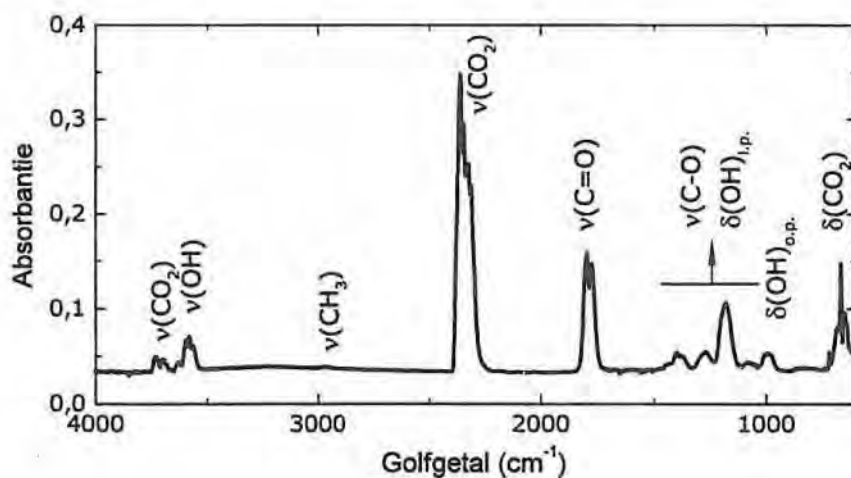


Fig. 3.16 FTIR-spectrum van vrijkomende gassen tijdens ontbinding van de precursorgel tussen 180 en 280 °C. Het spectrum toont de absorpties van gasvormig azijnzuur en CO₂.

- (3) Gebied tussen 300°C en 370°C en
- (4) Gebied tussen 370°C en 420°C

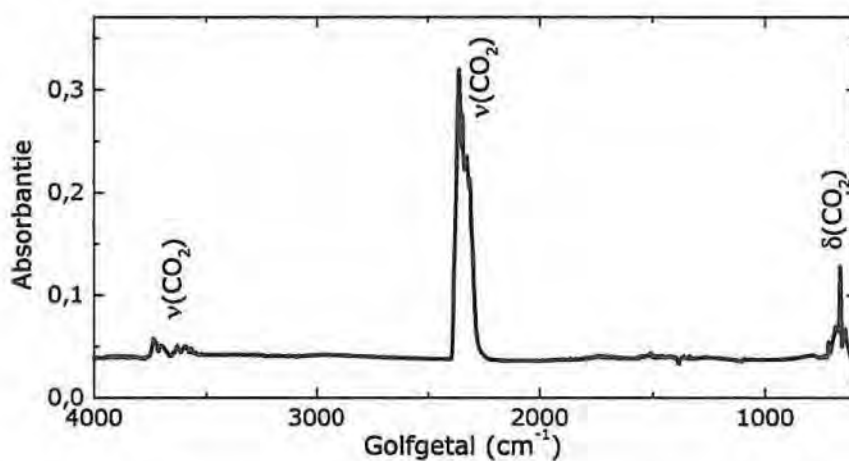


Fig. 3.17 FTIR-spectrum van vrijkomende gassen tijdens ontbinding van de precursorgel tussen 300 °C en 370 °C.

Enkel CO_2 ($3750\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, $2400\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ [76] en $618\text{--}721\text{ cm}^{-1}$ [49]) wordt waargenomen in het FTIR-spectrum van de vrijgestelde gassen in deze ontbindingsgebieden. De vrijstelling van CO_2 wordt toegeschreven aan de ontbinding van organische bestanddelen die nog aanwezig zijn in de gel-matrix bijvoorbeeld tussenproducten van de ontbinding van acetaat of tartraatliganden, zoals oxocarbonaten [67]. Geen absorptie behorend bij de ketonfunctie (1730 cm^{-1}) van mogelijk vrijgesteld aceton wordt waargenomen in het FTIR-spectrum.

(5) Gebied tussen 750°C en 850°C

De ontbinding van BaCO_3 in BaO met vrijstelling van CO_2 vangt reeds aan vóór 800°C . Wanneer de warmtebehandeling ter vorming van de supergeleidende fase wordt uitgevoerd bij 800°C , wordt de vorming van de supergeleidende fase niet verhinderd door de aanwezigheid van BaCO_3 in plaats van BaO .

Uit deze preliminaire analyse van het ontbindingsgedrag van de acetaat-tartraatprecursor voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ blijkt dat het thermogram geenszins een superpositie is van de thermogrammen van de afzonderlijke metaalacetaten of tartraten (De tartraatgroep van kopertartraat ontbindt bij ongeveer 200°C [67]) in het bijzonder wanneer men de vrijgestelde gassen in beschouwing neemt. Bijgevolg zijn de acetaat- (tartraat-) liganden op een andere manier gebonden in de precursorgel dan in de afzonderlijke acetaten, of vertonen ze andere ontbindingsreacties omwille van de aanwezigheid van interfererende groepen.

Belangrijk is dat de ontbinding van bariumcarbonaat reeds start vóór 800°C en een DTG-maximum vertoont bij 802°C .

3.3.4 Thermische behandeling van de acetaat-tartraat-precursor en karakterisering

3.3.4.1 Thermische behandeling

Uit het profiel van de TGA-metingen van de acetaat-tartraatgel kan afgeleid worden dat de omzetting van bariumcarbonaat tot bariumoxide, en bijgevolg waarschijnlijk ook de vorming van de supergeleidende $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -fase, reeds mogelijk is bij 800°C en 1 atmosfeer.

De procedure die wordt vooropgesteld voor de thermische behandeling van de acetaat-tartraatprecursor is weergegeven in figuur 3.18.

De thermische behandeling wordt uitgevoerd in een buisoven (paragraaf 2.3) bij 1 atmosfeer en 0.2 Sl/min O_2 -stroom. De opwarmingsnelheid in de calcinatiestap wordt tussen 150 en 300°C gereduceerd tot 1°C/min teneinde een explosieve ontbinding van de acetaten te vermijden. Na elk stadium van de warmtebehandeling (i.e. na totale behandeling van 10, 30 en 70 uur respectievelijk), worden de producten in de oven traag gekoeld tot kamertemperatuur waarna bemonstering gebeurt voor karakterisering via XRD- en TGA-metingen om de gevormde fasen te identificeren. Een gesinterde pastille wordt na afloop van de volledige behandeling onderworpen aan een vierpuntsresistiviteitsmeting teneinde supergeleiding vast te stellen bij het eindproduct.

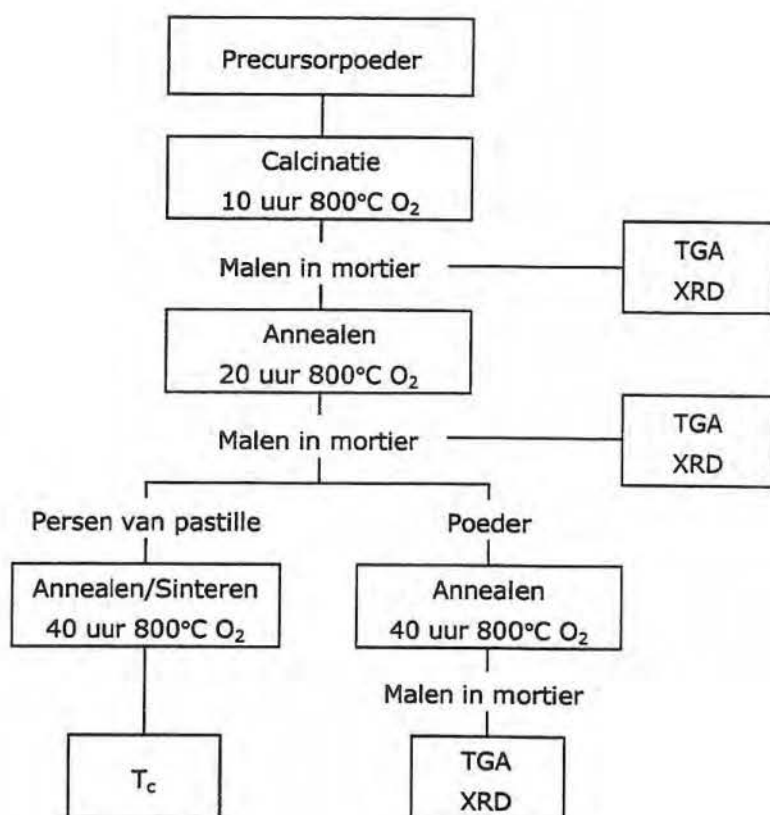


Fig. 3.18 Overzicht van de thermische behandeling en karakterisering van de tussenproducten tijdens de vorming van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ vertrekkend van de acetaat-tartraatprecursor.

3.3.4.2 Karakterisering van de tussenproducten

Vermits de structuren van de Y-123-, Y-247- en Y-124-fasen erg gelijkend zijn, is zeer moeilijk onderscheid te maken op basis van de diffractiepatronen van de respectievelijke fasen (figuur 3.19). Daarom wordt eveneens gesteund op hun verschil in thermische stabiliteit (zie paragraaf 1.2) om de fasen van elkaar te onderscheiden.

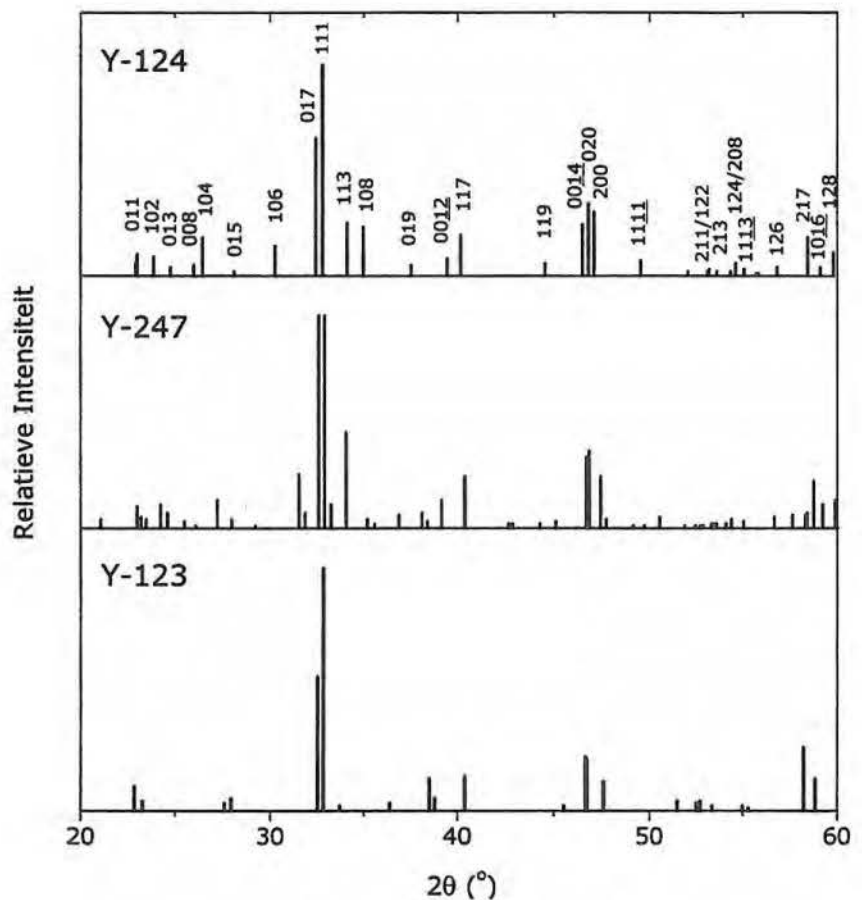


Fig. 3.19 Schematische voorstelling van diffractiepatronen [77] van de perovskietfasen Y-123 (orthorhombisch), Y-247 en Y-124. De pieken van de Y-124-fase zijn geïndiceerd met Miller-indices.

In figuur 3.20 worden de XRD-spectra getoond van de precursor die gedurende respectievelijk 10 uur, 30 uur en 70 uur bij 800°C werd behandeld.

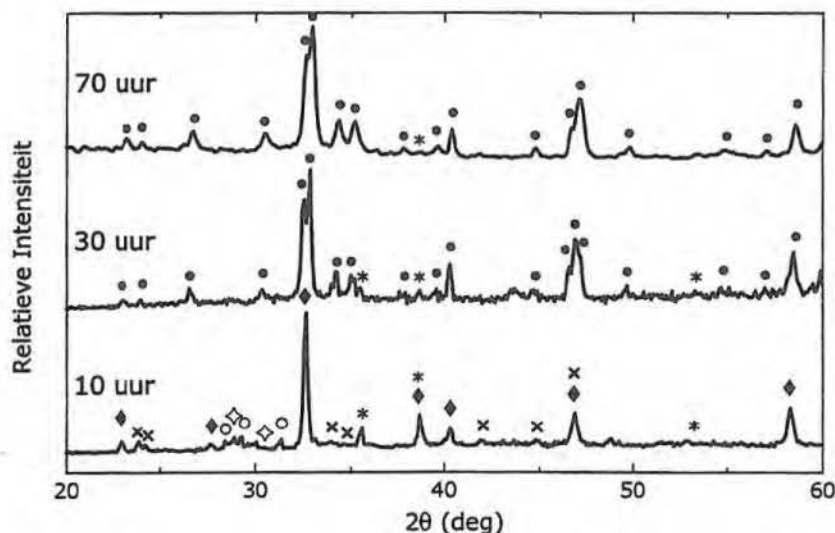


Fig. 3.20 XRD-patronen van de precursor na de verschillende stadia van de warmtebehandeling bij 800 °C: • $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, ○ Y_2O_3 , * CuO , × BaCO_3 , ◆ Y-123 orth. of Y-247, ◇ $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$.

- (i) Na 10 uur calcinatie is de acetaat-tartraatprecursor ontbonden en geoxideerd tot een mengsel van ondermeer Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO en het gemengde oxide $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$. De fase met de meest intense diffracties is gekenmerkt door een perovskietachtige structuur.

De tetragonale Y-123-fase wordt niet verwacht aangezien zeer traag gekoeld werd in zuurstofstroom. De Y-124-fase wordt niet waargenomen. Immers, de typische diffracties (113) en (108) bij respectievelijke 2θ -waarden van 34.4° en 35.2° zijn niet aanwezig. De diffractiepieken van de perovskietfase in het gecalcineerde monster vertonen de beste overeenkomsten met deze van orthorhombisch Y-123 hetzij Y-247.

TGA-metingen geven de voorkeur aan Y-247 aangezien een dominant massaverlies wordt waargenomen vanaf 600°C tot 900°C . Dit massaverlies wordt toegeschreven aan zuurstofverlies van de Y-247-fase en vanaf 850°C aan de ontbinding van Y-247 in

tetragonaal Y-123 en koperoxide waarbij eveneens zuurstof wordt vrijgezet (zie paragraaf 1.2).

- (ii) Na 30 uur warmtebehandeling worden de Y-124-diffracties duidelijk zichtbaar. Kleine hoeveelheden koperoxide worden evenwel nog gedetecteerd, waardoor mogelijk ook Y-123 of Y-247 aanwezig is in het specimen. In het TGA-profiel wordt het voornaamste verlies van massa waargenomen boven 800°C, kenmerkend voor Y-124.

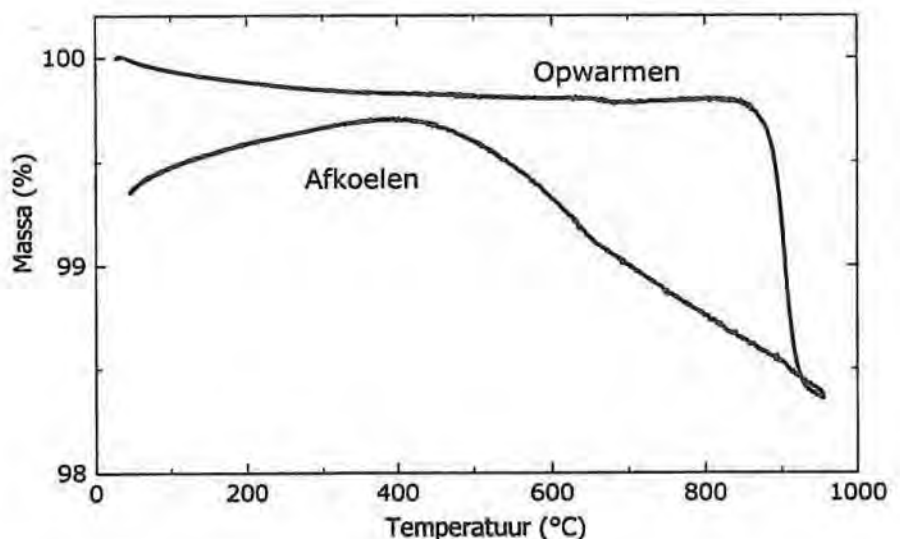


Fig. 3.21 TGA-profiel van het eindproduct na 70 uur thermische behandeling van de acetaat-tartraatprecursor voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Opname bij hoge resolutie met maximale opwarm(afkoel)snelheid van 10 °C/min.

- (iii) Bij vervollediging van de 70 uur durende thermische behandeling, kan op basis van XRD-metingen het monster geïdentificeerd worden als praktisch monofasisch Y-124. Het TGA-profiel (figuur 3.21) bevestigt dit besluit.

De toegepaste warmtebehandeling (70 uur bij 800°C onder O₂) leidt tot de vorming van zuivere YBa₂Cu₄O₈-fase via de Y-247-fase.

Alternatieve warmtebehandelingen van bv. 50 uur bij 820°C of zelfs 830°C leiden tot gelijkwaardige eindproducten. Teneinde binnen de grenzen van het thermisch stabiliteitsgebied van de YBa₂Cu₄O₈-fase te blijven, wordt meestal bij 800°C of 820°C gewerkt. Langduriger verwarmen verbetert de fasezuiverheid.

3.3.5 Karakterisering van het eindproduct YBa₂Cu₄O₈

Via x-straaldiffractie gecombineerd met TGA-metingen kan de fase gevormd na thermische behandeling van de acetaat-tartraatprecursor ondubbelzinnig geïdentificeerd worden als Y-124. In deze paragraaf worden de morfologische en supergeleidende eigenschappen uiteengezet van het product dat gedurende 70 uur bij 800°C in zuurstof behandeld werd.

3.3.5.1 Rasterelektronenmicroscopie

Structuur van het Y-124-poeder

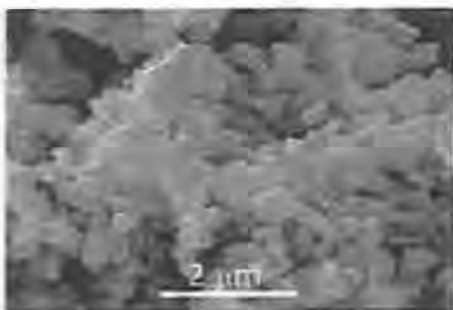


Fig. 3.22 Secundair elektronenbeeld van YBa₂Cu₄O₈, bereid via de sol-gelmethode op basis van acetaten en wijnsteen zuur na 70 uur thermische behandeling bij 800 °C.

Figuur 3.22 toont de vorming aan van een zeer homogeen eindproduct bestaande uit zeer kleine plaatvormige korrels, met diameter tussen ongeveer 50 en 500 nm. Zeer sporadisch wordt een

grotere korrel CuO ($\pm 1 \mu\text{m}$) aangetroffen in het staal, zoals ook in de XRD-spectra zichtbaar is. Het voorkomen van kleine hoeveelheden resterend CuO wordt vermeld in de meeste publicaties aangaande de metaalchelaatgebaseerde sol-gelsynthese van Y-124 [64, 67, 78, 79].

Samenstelling: EDX-metingen

EDX-puntanalysen op verschillende korrels, alsook integrale analyses van grotere delen van het monster worden uitgevoerd. Vastgesteld kan worden dat de atomaire verhouding van de metalen in elk punt dezelfde is (binnen de grenzen van de nauwkeurigheid van de techniek) als deze van het integrale beeld, waaruit kan besloten worden dat een homogeen monofasisch eindproduct wordt gevormd.

3.3.5.2 Resistiviteitsmetingen

Figuur 3.23 toont het resultaat van de vierpuntsresistiviteitsmeting uitgevoerd op een gesinterde pastille.

Uit de meting kan worden afgeleid dat slechts één supergeleidende fase aanwezig is in het monster die een aanzet kritische temperatuur ($T_{c,on}$) van 81 K vertoont terwijl de resistiviteit volledig verdwijnt bij 65 K. De waarden komen goed overeen met in de literatuur gepubliceerde waarden voor Y-124 bereid via analoge watergebaseerde sol-gelmethode vertrekend van metaalcomplexen [63-65, 67-80]. De relatief brede overgang naar nulweerstand kan het gevolg zijn van de kleine korrelgrootte, die resulteert uit de synthesesmethode.

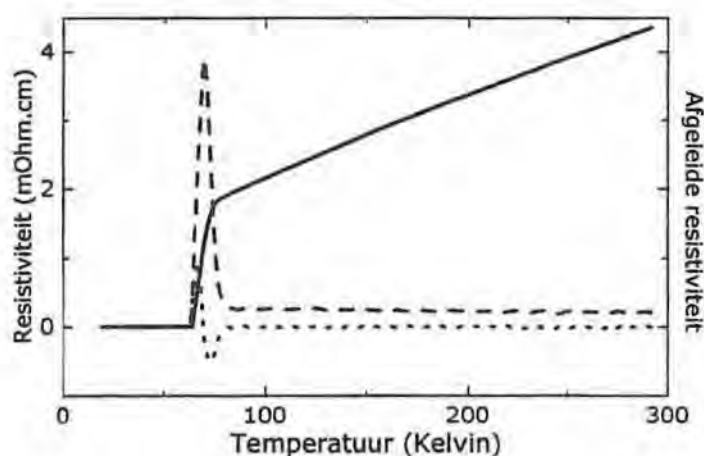


Fig. 3.23 Vierpuntsresistiviteitsmeting van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bereid via de acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode. Resistiviteit (volle lijn), eerste afgeleide (onderbroken lijn) en tweede afgeleide (stippellijn) in functie van de temperatuur.

Niet-gesinterde pastilles vertonen geen supergeleiding daar de afzonderlijke korrels bestaande uit supergeleidende fase niet voldoende aan elkaar gehecht zijn om een supergeleidend stroompad doorheen de pastille te realiseren.

3.3.6 Besluit

De acetaat-tartraat sol-gelsynthese is gebaseerd op eenvoudig verkrijgbare en goedkope startproducten, die behandeld kunnen worden in de lucht en daardoor ook goed gekarakteriseerd kunnen worden. De methode is relatief eenvoudig, en vereist geen speciale apparatuur. Bovendien kan de stoichiometrie zeer goed gecontroleerd worden vanaf het afwegen van de beginproducten. Evenwel is slechts weinig geweten over de basischemie die de watergebaseerde sol-gelroute ondersteunt, zodat men ook hier sterk

aangewezen is op empirische ervaring. On-line gekoppelde TGA-FTIR-experimenten van de thermische ontbinding van de afzonderlijke acetaten alsook van de acetaat-tartraatprecursor zijn niet eenvoudig verklaarbaar op basis van in de literatuur bestaande ontbindingsmechanismen. Een grondige studie van de acetaten-ontbinding met deze experimentele opstelling dringt zich daardoor op.

Het is mogelijk met metaalacetaten als startproducten en wijnsteenzuur als modificans een monolitische precursor, waarin de metalen op moleculaire schaal verdeeld zijn te bereiden, die na thermische behandeling bij 1 atmosfeer wordt omgezet in fijnkorrelig zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

De methode biedt veelbelovende perspectieven met het oog op de bereiding van gesubstitueerde Y-124-producten, waarin soms zeer kleine fracties van een metaal vervangen worden door een ander metaal (zie hoofdstuk 4).

3.4 Vastefasesynthese op basis van oxiden en carbonaat

Ter vergelijking met de chemische synthesesmethoden voor Y-124 wordt ook getracht de fase te bereiden uitgaande van een poedermengsel van Y_2O_3 , BaCO_3 en CuO . Dit zijn namelijk de voornaamste producten die bij calcinatie van de chemisch bereide precursor gevormd worden, zodat vergelijking terecht is. Na onderwerpen van de vastefaseprecursor aan dezelfde thermische behandeling als deze die bij de acetaat-tartraatmethode tot zuiver Y-124 leidt, worden de eigenschappen van het product bestudeerd.

3.4.1 Bereiding van de precursor

De vastefaseprecursor wordt bereid door de gepaste hoeveelheden Y_2O_3 (99.99%, Acros), CuO (extra zuiver, Merck) en BaCO_3 (>99%,

Acros) af te wegen en vervolgens in een kogelmolen gedurende 4 uur (60 omwentelingen/min) te malen, waarbij éénmaal wordt onderbroken om het mengsel te homogeniseren.

Tabel 3.15 Hoeveelheden gebruikt voor de bereiding van 0.01 mol oxide-carbonaat-precursorpoeder.

Product	# mol	# g afgewogen
Y ₂ O ₃	0.005	1.12905
BaCO ₃	0.02	3.94672
CuO	0.04	3.18182

Het precursorpoeder wordt aan dezelfde warmtebehandeling onderworpen als de acetaat-tartraatprecursor:

- (i) 10 uur 800°C 0.2 Sl/min O₂-stroom
malen in mortier
- (ii) 20 uur 800°C 0.2 Sl/min O₂-stroom
malen in mortier (ev. pastille persen)
- (iii) 40 uur 800°C 0.2 Sl/min O₂-stroom

Na elke stap word ook hier langzaam en onder zuurstofstroom in de oven gekoeld tot kamertemperatuur.

3.4.2 Karakterisering van de precursor

3.4.2.1 Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES

0.05 g van het precursorpoeder wordt opgelost in 100 ml 1%v/v HNO₃ en vervolgens nog tien maal verdund in 1%v/v HNO₃. De verhouding van de metalen Y, Ba en Cu wordt bepaald volgens de procedure uiteengezet in paragraaf 2.2 en bedraagt Y/Ba/Cu = 1.00/1.98/3.97.

3.4.2.2 Rasterelektronenmicroscopie

Structuur van het precursorpoeder

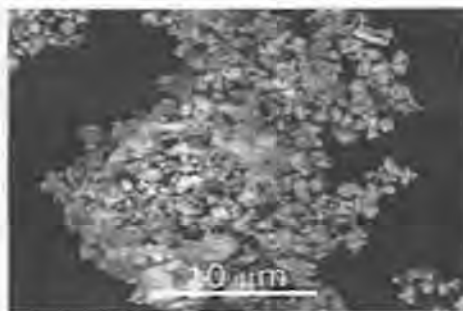


Fig. 3.24 BSE-beeld van de oxide-carbonaatprecursor voor de bereiding van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

Figuur 3.24 toont aan dat het malen van de oxide- en carbonaatpoeders in de balmolen aanleiding geeft tot precursor-materiaal bestaande uit zeer kleine korrels. De verschillende grijs tinten in het beeld wijzen op verschillende samenstelling van de korrels.

Samenstelling van de precursor

Via EDX-analysen kunnen de afzonderlijke korrels geïdentificeerd worden als Y_2O_3 , BaCO_3 of CuO .

3.4.3 Karakterisering van het eindproduct

3.4.3.1 Rasterelektronenmicroscopie

Morfologie

SEM-metingen (fig. 3.25) tonen aan dat het product, resulterend uit de thermische behandeling van de oxide-carbonaatprecursor niet erg

homogeen is en bestaat uit aggregaten van zeer kleine ($< 200 \text{ nm}$) eerder ronde korrels naast grotere ($> 2 \mu\text{m}$) vlakke kristallen.

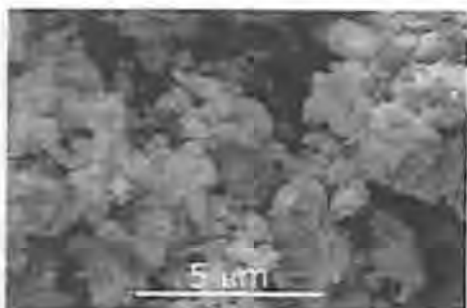


Fig. 3.25 Secundaire-elektronen-beeld van de oxide-carbonaat-precursor na 70 uur thermische behandeling bij 800°C

Samenstelling

EDX-analysen bevestigen de separatie van de verschillende metalen op micrometerschaal. De grote vlakke kristallen bestaan uit koperoxide terwijl de kleine kristallieten voornamelijk yttrium, hetzij barium bevatten.

3.4.3.2 X-straaldiffractie

XRD-metingen (fig. 3.26) laten toe de gevormde fasen te identificeren als een perovskietfase, mogelijk Y-123 of Y-247, alsook gemengde oxiden zoals $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ naast nog ongereageerde startproducten Y_2O_3 , CuO en BaCO_3 .

De aanwezigheid van bariumcarbonaat wordt bevestigd door de carbonaat rekvibraties bij 1410 cm^{-1} en 1383 cm^{-1} in het FTIR-spectrum van het poeder.

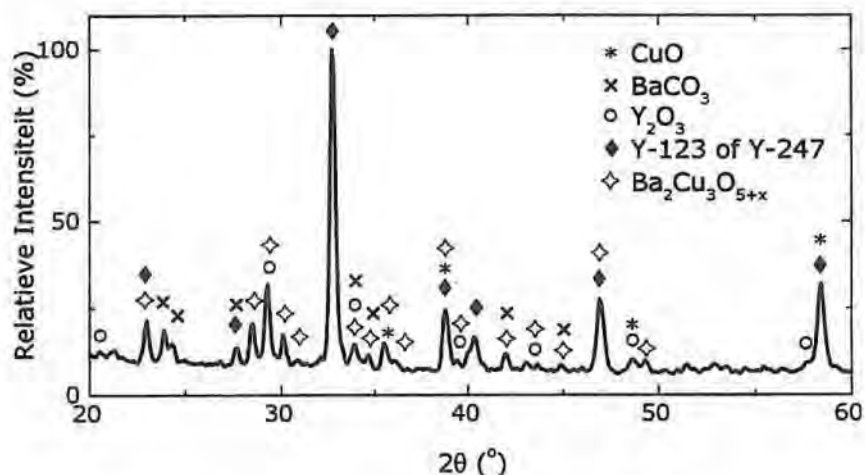


Fig. 3.26 XRD-patroon van de 70 uur thermisch behandelde oxide-carbonaatprecursor voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

3.4.3.3 Resistiviteitsmetingen

Het productmengsel resulterend uit de behandeling van de oxide-carbonaatprecursor is geenszins supergeleidend, doch vertoont halfgeleidergedrag.

3.4.4 Besluit

Via een vastefaseroute op basis van een oxide-carbonaatprecursor, is het niet mogelijk de supergeleidende $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -fase te bereiden bij 1 atmosfeer onder de hoger vermelde experimentele omstandigheden, waarin de fase vanuit een acetaat-tartraatprecursor kan bereid worden. Zelfs na 90 en 100 uur behandeling bij 800°C worden nog steeds carbonaatabsorpties aangetroffen in het FTIR-spectrum van het resulterende poeder. Hierdoor kunnen de bevindingen uit de literatuur [1-3] bijgetreden worden, namelijk dat hetzij verhoogde druk hetzij katalysatoren vereist zijn teneinde de fase te vormen bij 800°C uitgaande van een vastefaseprecursor.

3.5 Referenties

- [1] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki en B. Bucher, *Nature* **336** (1988) 660.
- [2] J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher en E. Jilek, *Physica C* **160** (1989) 449.
- [3] S. Ohara, M. Matsuda, Y. Watanabe en M. Takata, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 603.
- [4] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren en A. G. Markelz, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.
- [5] D. E. Morris, N. G. Asmar, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei en J. E. Post, *Physica C* **159** (1989) 287.
- [6] M. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka en S. Tanaka, *Nature* **341** (1989) 41.
- [7] D. M. Pooke, R. G. Buckley, M. R. Presland en J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **41** 10 (1990) 6616.
- [8] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Battlog, L. W. Rupp Jr., R. M. Fleming, A. C. W. James en P. Marsh, *Nature (London)* **338** (1989) 328.
- [9] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New. J. Chem.* **19** (1995) 727.
- [10] L. G. Hubert-Pfalzgraf in *Chemical Processing of Materials*, ed. B. I. L. Lee en E. J. A. Pope, Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- [11] C. J. Brinker en G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [12] J. Livage, M. Henry en C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* **18** (1988) 259.
- [13] S. Katayama en M. Sekine, *J. Mater. Res.* **6** 8 (1991) 1629.
- [14] S. Katayama en M. Sekine, *J. Mater. Res.* **5** 4 (1990) 683.
- [15] S. Katayama en M. Sekine, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Better Ceramics through Chemistry* **4** 180 (1990) 897.
- [16] S. Katayama, M. Sekine, H. Fudouzi en M. Kuwabara, *J. Appl. Phys.* **71** 6 (1992) 2795.
- [17] S. Katayama en M. Sekine, *Appl. Phys. Lett.* **60** 1 (1992) 118.

- [18] L. Spiccia, B. O. West, J. Cullen, D. de Villiers, I. Watkins, J. M. Bell, B. Ben-Nissan, M. Anast en G. Johnston, *Key Engineering Materials* 53-55 (1991) 445.
- [19] T. Monde, H. Kozuka en S. Sakka, *Chem. Lett.* 2 (1988) 287.
- [20] S. Koriyama, T. Ikemachi, T. Kawano en S. Tanaka, *Physica C* 185-189 (1991) 519.
- [21] S. Shibata, T. Kitagawa, H. Okazaki, T. Kimura en T. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 1 (1988) L53.
- [22] G. Kordas, *J. Non Cryst. Solids* 21 (1990) 436.
- [23] S. Kramer, K. Wu en G. Kordas, *J. Electr. Mat.* 17 2 (1988) 135.
- [24] G. Moore, S. Kramer en G. Kordas, *Mater. Lett.* 7 12 (1989) 415.
- [25] G. A. Moore, D. Kenzer, M. Teepe en G. Kordas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Better Ceramics Through Chemistry* 4 180 (1990) 953.
- [26] Y. Masuda, R. Ogawa, Y. Kawate, K. Matsubara, T. Tateishi en S. Sakka, *J. Mater. Res.* 8 4 (1993) 693.
- [27] T. Masuda, T. Tateishi, K. Matsubara, R. Ogawa en Y. Kawate, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 7 (1991) 1390.
- [28] N. El Khokh, R. Rapiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, F. Chaput en J. P. Boilot, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 762.
- [29] P. Catania, N. Hovnanian, L. Cot, M. Pham Thi, R. Kormann en J. P. Ganne, *Mater. Res. Bull.* 25 (1990) 631.
- [30] H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara en S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 3 (1990) L445.
- [31] H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara en S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 12 (1990) 2715.
- [32] K. S. Mazdiasni, C. T. Lynch en J. S. Smith, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 342.
- [33] L. M. Brown en K. S. Mazdiasni, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2783.
- [34] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra en D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978).
- [35] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Foltin en K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 263.
- [36] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, L. Toupet en J. Daran, *Polyhedron* 10 (1991) 2045.

- [37] K. S. Mazdiyasni, R. T. Dolloff en J. S. Smith II, *J. Am. Ceram. Soc.* **52** (1969) 523.
- [38] D. F. Shriver, P. W. Atkins en C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1991) 199.
- [39] G. V. R. Rao, D. S. Suryanarayana, U. V. Varadaraju, T. G. Kumari en S. Venkadesan, *Mater. Chem. and Phys.* **39** 2 (1994) 149.
- [40] A. I. Vogel, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Ed. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith en A. R. Tatchell, John Wiley & Sons, New York (1989).
- [41] R. W. Adams, E. Bishop, R. L. Martin en G. Winter, *Australian J. Chem.* **19** (1966) 207.
- [42] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra en D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978) 19.
- [43] Y. Takahashi en H. Naganawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **95** 11 (1987) 1107.
- [44] J. Livage in *Better Ceramics through Chemistry II*, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark en D. R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Pittsburgh, PA **73** (1986) 717.
- [45] M. K. Van Bael, J. Mullens, R. Nouwen, J. Yperman en L. C. Van Poucke, *J. Thermal Anal.* **48** (1997) 989.
- [46] M. A. Jennings en A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1854.
- [47] M. M. Chamberlain en J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6412.
- [48] P. E. Merrit en S. E. Wiberley, *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 55.
- [49] N. B. Colthup, L. H. Daly en S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press. Inc., London, (1990) 31.
- [50] L. Tosi en J. Danon, *Inorganic Chemistry* **3** (1964) 150.
- [51] J. R. Ferraro en A. Walker, *J. of Chem. Phys.* **42** (1965) 1278.
- [52] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and applications of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York (1997).
- [53] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and applications of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York (1997) 174.

- [54] A. Vos, J. Mullens, R. Carleer, J. Yperman, J. Vanhees en L.C. Van Poucke, *Bul. Soc. Chim. Belge* **101** (1992) 187.
- [55] G. Braun, G. Schuster, H. Ullmann, W. Matz en K. Henkel, *Thermochim. Acta* **165** (1990) 261.
- [56] P. Catania, N. Hovnanian en L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 659.
- [57] G. V. R. Rao, P. V. Sivaprasad, R. K. Singh Raman, S. Venkadesan, S. L. Mannan en U. V. Varadaraju, *Thermochim. Acta* **230** (1993) 207.
- [58] L. F. Admaiai, P. Grange, B. Delmon, M. Cassart en J. P. Issi, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 5817.
- [59] L. F. Admaiai, L. Daza, P. Grange en B. Delmon, *J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 668.
- [60] A. A. Hussain en M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **70** 3 (1991) 1580.
- [61] A. A. Hussain en M. Sayer, *J. Superconductivity* **5** 1 (1992) 11.
- [62] O. Van der Biest, J. Kwarciak, D. Dierickx, M. Dhallé en Y. Bruynseraede, *Physica C* **190** (1991) 119.
- [63] W. König en G. Gritzner, *Physica C* **202** (1992) 37.
- [64] P. L. Steger en X. Z. Wang, *Physica C* **213** (1993) 433.
- [65] S. Fujihara, H. Zhuang, T. Yoko, H. Kozuka en S. Sakka, *J. Mater. Res.* **7** 9 (1992) 2355.
- [66] S. Fujihara, H. Kozuka en S. Sakka, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 2975.
- [67] A. Kareiva, M. Karppinen en L. Niinistö, *J. Mater. Chem.* **4** 8 (1994) 1267.
- [68] A. Fukuoka, M. Karppinen, N. Seiji, J. Valo, A. Kareiva, L. Niinistö, M. Leskela, N. Koshizuka en H. Yamauchi, *Supercond. Sci. Technol.* **8** 8 (1995) 673.
- [69] A. Kareiva, I. Bryntse, M. Karppinen en L. Niinistö, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 356.
- [70] Stabiliteitsconstanten in verdunde oplossingen zijn gecatalogeerd in A. E. Martell, R. M. Smith en R. J. Motekaitis, *Critically selected stability constants of metal complexes database*, Version 2.0, Texas University (1995).
- [71] G. B. Deacon en R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 227.
- [72] G. V. Rama Rao et al., *Materials Chem. and Phys.* **38** (1994) 149.

- [73] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York (1997).
- [74] C. Duval, *Inorganic Gravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963).
- [75] S. A. A. Mansour, *J. Thermal. Anal.* **46** (1996) 263.
- [76] P. E. Merritt en S. E. Wiberley, *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 55.
- [77] *Powder diffraction file of Inorganic Phases*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA (1989 en 1997).
- [78] R. S. Liu, R. Janes, M. J. Bennett en P. P. Edwards, *J. Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 920.
- [79] R. S. Liu, D. N. Zeng, R. Janes, A. M. Campbell en P. P. Edwards, *Solid State Commun.* **76** (1990) 1185.
- [80] T. Goto, T. Sugishita en J. Kojima, *Physica C* **171** (1990) 441.

4. Synthese en karakterisering van varianten van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ door substitutie van Y, Ba en Cu

4.1 Inleiding

Door de invloed van substituenten in de atoomposities van cupraatsupergeleiders te bestuderen, kan nuttige informatie bekomen worden aangaande de rol van de verschillende metaalatomen in het mechanisme van de hoge-temperatuur-supergeleiding.

Y-124 is een geschikt systeem om het effect van deze elementen-substituties na te gaan aangezien de zuurstofinhoud stabiel is en er geen tetragonaal-orthorhombische faseovergang voorkomt.

Substitutie-experimenten betreffen doorgaans de intercalatie van zeer kleine hoeveelheden substituent. Om tot reproduceerbare resultaten te komen, is het dan ook van uiterst belang dat tijdens de bereiding van gesubstitueerd Y-124 het substituerend atoom homogeen over de rest van de metaalatomen is verdeeld. De chemische synthesemethoden kunnen hierin veelbelovende perspectieven bieden.

In dit hoofdstuk zal de acetaat-tartraat sol-gelmethode aangewend worden om in elk van de metaalposities van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ substituenten aan te brengen. Meer bepaald en in eerste instantie worden yttriumatomen vervangen door calcium (paragraaf 4.2). Gezien de gelijkaardige ionenstralen [1] van Y^{3+} (1.02 Å in 8-coördinatie) en Ca^{2+} (1.12 Å in 8-coördinatie), bestaat weinig twijfel omtrent de positie die calciumatomen zullen innemen. Inzake substitutie-experimenten met strontium kan louter op basis van de ionenstraal niet éénduidig de

positie van Sr^{2+} afgeleid worden. Sr^{2+} (1.36 Å in 10-coördinatie [2] en 1.26 Å in 8-coördinatie [1]) zou zowel in de positie van Y^{3+} als van Ba^{2+} (1.52 Å in 10-coördinatie [2]) kunnen gesubstitueerd worden. In paragraaf 4.3 wordt de positie van strontiumatomen in Y-124 bepaald en worden de gevolgen ervan op de eigenschappen van Y-124 bestudeerd. Tenslotte zal in paragraaf 4.4 de substitutie van elk van beide koperposities (Cu(1) in de ketens en Cu(2) in de vlakken) door Co^{3+} of Ni^{2+} geëvalueerd worden en vergeleken met gegevens uit de literatuur. Paragraaf 4.5 licht kort enkele preliminaire resultaten toe van experimenten waarbij gelijktijdig Y door Ca en Cu door Co hetzij Ni wordt vervangen.

Dit deel van de thesis beoogt in de eerste plaats de voordelen die gebleken zijn uit de acetaat-tartraat sol-gelmethode ter bereiding van Y-124 over te dragen op gesubstitueerde varianten van deze fase, met name de bereiding van zeer homogene precursoren en de vorming van perovskietfase (bij voorkeur met Y-124-structuur) bij 1 atmosfeer. De gevormde producten worden vervolgens gekarakteriseerd waardoor de invloed van de substitutie op de eigenschappen van Y-124 wordt bepaald. Er wordt zodoende nog niet getracht de bereiding van elk van de gesubstitueerde producten afzonderlijk te optimaliseren teneinde monofasische materialen te bekomen. Het is ook geenszins de bedoeling de veranderingen in de supergeleidende eigenschappen die resulteren uit de substitutie volledig theoretisch te verklaren.

We hopen wel door deze alternatieve doch reproduceerbare bereidingstechniek van gesubstitueerde Y-124-producten betrouwbare gegevens te voorzien voor theoretici op hun weg naar de verklaring van het mechanisme van hoge-temperatuur-supergeleiding in cupraten.

4.2 Substitutie van Y door Ca: $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$

4.2.1 Inleiding: literatuur

In 1989 ontdekten Miyatake et al. [3] dat substitutie van een deel van de yttriumatomen door calcium in Y-124 aanleiding geeft tot een verhoging van de kritische temperatuur tot ongeveer 90 K bij 10% substitutie in poeders bereid volgens de HIP-techniek (Hot Isostatic Pressing). Het effect werd hierna door meerdere groepen bevestigd.

Zoals voor de $YBa_2Cu_4O_8$ -fase, worden de meeste syntheserouten voor $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ uitgevoerd bij hoge druk [4 - 9] of onder toevoeging van alkalicarbonaten [8, 10 - 12] hetzij alkalinitraten [10, 13] als kristallisatiebevorderende katalysatoren, waarbij evenwel extra behandeling vereist is om ze van het eindproduct te verwijderen.

Slechts enkele publicaties zijn gewijd aan de bereiding bij normale druk van $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ zonder toevoeging van additieven, waarbij gebruik wordt gemaakt van nitraten en CuI [14, 15], spuit-droogtechnieken [16, 17] en sol-gelrouten op basis van citraten of tartraten in een water-ethanolmengsel [18].

De maximale hoeveelheid substitutie die in deze publicaties vermeld wordt, komt overeen met $x = 0.15$.

De verhoging van de T_c die resulteert uit de substitutie, wordt verklaard door de toename van elektronengaten (voornamelijk) in de CuO_2 -lagen als gevolg van het vervangen van het driewaardig Y^{3+} -ion door een tweewaardig Ca^{2+} -ion en aangenomen dat de zuurstofinhoud constant blijft [19 - 22]. Via neutronendiffractie [22 - 25] werd de positie van Ca^{2+} in de Y^{3+} -posities bevestigd alsook de invloed van de substitutie op de bindingsafstanden en de structuur van de eenheidscel bepaald [26] (de structuur van Y-124 is geïllustreerd in figuur 1.12). De meest substantiële veranderingen blijken zich in de $Cu(2)O_2$ -lagen te manifesteren

- (i) De c-as-roosterparameter neemt toe als gevolg van de grotere ionenstraal van Ca^{2+} in vergelijking met deze van Y^{3+} .
- (ii) De afstand tussen Y/Ca en Ba neemt af als gevolg van een vermindering van de elektrostatistische afstoting.
- (iii) De O-atomen van de twee $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ -lagen aan weerszijden van de Y/Ca-laag verwijderen van elkaar in de c-richting als gevolg van een vermindering van de elektrostatistische aantrekking. De respectievelijke Cu(2)-atomen tegenover de Y/Ca-laag naderen elkaar. Hierdoor verkorten de Cu(2)-O bindingen in de basale vlakken van de piramiden (de $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ -vlakken) en vermindert de rimpeling van de $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ -vlakken.

Gelijkaardige structurele veranderingen in de $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ -vlakken, gepaard gaand met een verhogen van de T_c , worden waargenomen in ZA-124-fasen naarmate de straal van ZA (zeldzame-aard-ion) daalt [26]. Bij deze materialen worden de verbeterde supergeleidende eigenschappen verhaald op de gemakkelijkere ladingstransfer in de $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ -vlakken als gevolg van een betere orbitaaloverlap tussen de Cu $d_{x^2-y^2}$ - en de O p_σ -orbitalen [27, 28].

In de volgende paragrafen wordt aangetoond dat het mogelijk is via de acetaat-tartraat sol-gelmethode homogene precursoren voor calciumgesubstitueerde Y-124-fasen te bereiden. Via TGA en XRD-metingen worden de fasen die gevormd worden tijdens de thermische behandeling van de precursoren geïdentificeerd.

Vervolgens worden de eigenschappen van de gesubstitueerde eindproducten geëvalueerd en vergeleken met deze van zuiver Y-124.

4.2.2 Synthese en karakterisering van de precursoren

4.2.2.1 Synthese van de precursoren

De bereiding van de precursoren via de watergebaseerde sol-gelroute op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur [29] gebeurt volgens dezelfde procedure als deze voor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, toegelicht in paragraaf 3.3.2.6 (zie schema 4.1).

Tabel 4.1 Elementaire samenstelling van precursoren voor yttrium-gesubstitueerd Y-124 bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode.

Staal	Samenstelling			
	Y	Ca	Ba	Cu
0% Ca	1.00	0.00	2	4
1% Ca	0.99	0.01	2	4
2.5% Ca	0.975	0.025	2	4
5% Ca	0.95	0.05	2	4
7.5% Ca	0.925	0.075	2	4
9% Ca	0.91	0.09	2	4
10% Ca	0.90	0.10	2	4
12.5% Ca	0.875	0.125	2	4
15% Ca	0.85	0.15	2	4
25% Ca	0.75	0.25	2	4
50% Ca	0.50	0.50	2	4
60% Ca	0.40	0.60	2	4
75% Ca	0.25	0.75	2	4
100% Ca	0.00	1.00	2	4

De gebruikte hoeveelheden $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, wijnsteenzuur en solvent en de toegepaste werkwijze worden niet gewijzigd. Na oplossen van Y_2O_3 wordt evenwel $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99+%), 0.5 M oplossing in water toegevoegd. De gebruikte

hoeveelheden Y_2O_3 en $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ worden zodanig aangepast dat de som van de hoeveelheden Y en Ca steeds de helft bedraagt van de bariumhoeveelheid (tabel 4.1)

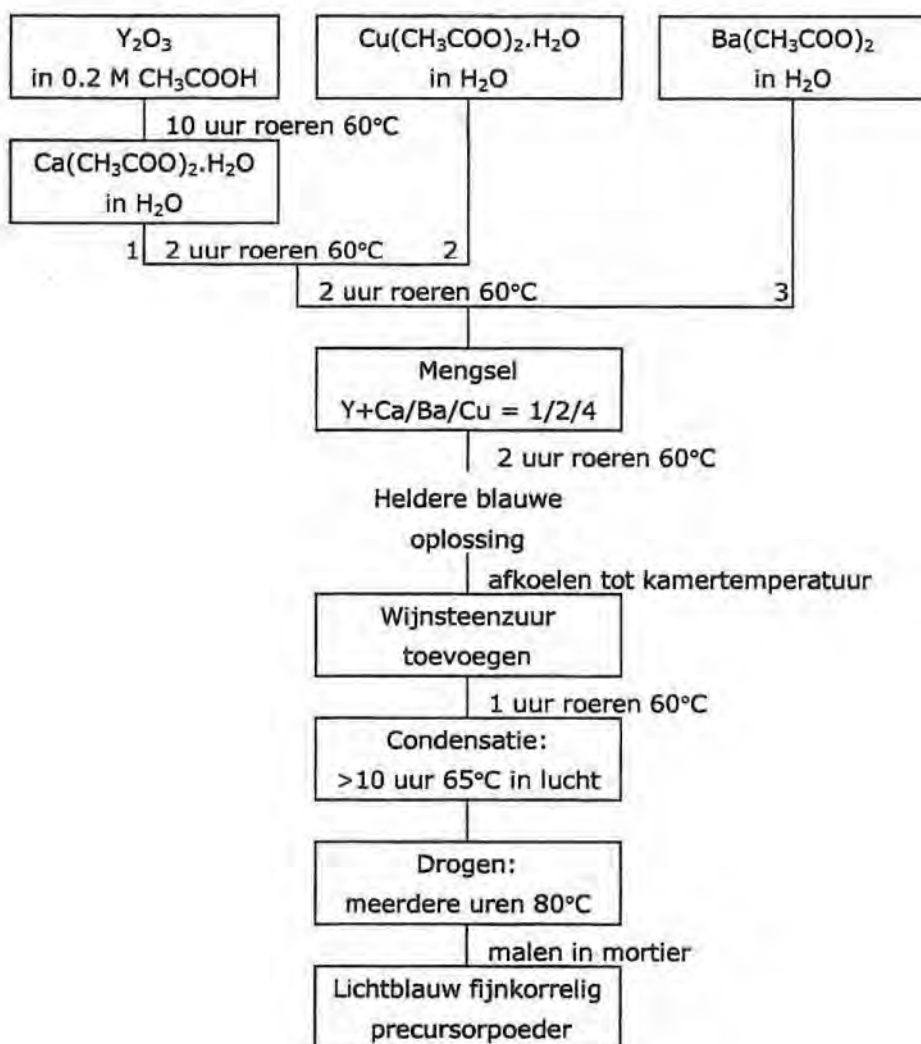


Fig. 4.1 Schema van de watergebaseerde sol-gelbereiding van een precursorpoeder voor $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur.

4.2.2.2 Karakterisering van de precursoren

Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES

De elementaire samenstelling van de gesubstitueerde precursoren alsook de thermisch behandelde stalen wordt gecontroleerd via ICP-AES-metingen volgens de procedure beschreven in paragraaf 2.2.

Op basis van vergelijking van de gemeten elementaire verhoudingen en deze welke voor de synthese afgewogen werden, kan worden aangetoond dat geen vluchtige verbindingen gevormd worden tijdens de thermische behandeling van acetaat-tartraatprecursoren voor $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$.

Mits correct afwegen kan daarom de gewenste verhouding van de metalen gerealiseerd worden.

Rasterelektronenmicroscopie

BSE-beelden van de gedroogde gels tonen aan dat een monolitische gelstructuur wordt gevormd voor alle calciumgesubstitueerde gels. Geen separatie van kristallieten met verschillende morfologie of elementaire samenstelling kan worden vastgesteld (figuur 4.2).

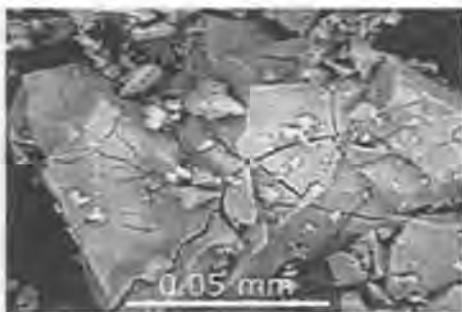


Fig. 4.2 BSE-beeld van een acetaat-tartraat precursorgel voor $Y_{0.925}Ca_{0.075}Ba_2Cu_4O_y$, gedroogd bij $80^\circ C$.

EDX-puntanalyses op verschillende plaatsen in de gels alsook globale analyses van grotere domeinen leveren telkens dezelfde elementaire samenstelling op. Hierdoor is de vorming van homogene

precursoren voor alle substitutiehoeveelheden via de acetaat-tartraat-gebaseerde sol-gelmethode bevestigd.

FTIR-spectrometrie

Gels bereid via de sol-gelmethode zijn gekenmerkt door een zeer complexe samenstelling. Bijgevolg is het nagenoeg onmogelijk om hun werkelijke structuur te onthullen. Via FTIR-metingen kan evenwel informatie bekomen worden aangaande de aanwezigheid van verschillende liganden en de invloed van substitutie hierop (zie paragraaf 3.3.3.3). Figuur 4.3 toont de FTIR-spectra van de acetaat-tartraatgels met 0%, 2.5% en 25% calciumsubstitutie.

Uit deze metingen kan afgeleid worden dat de gedeeltelijke substitutie van yttrium door calcium weinig invloed uitoefent op de structuur en de aanwezigheid van bepaalde liganden in de gel.

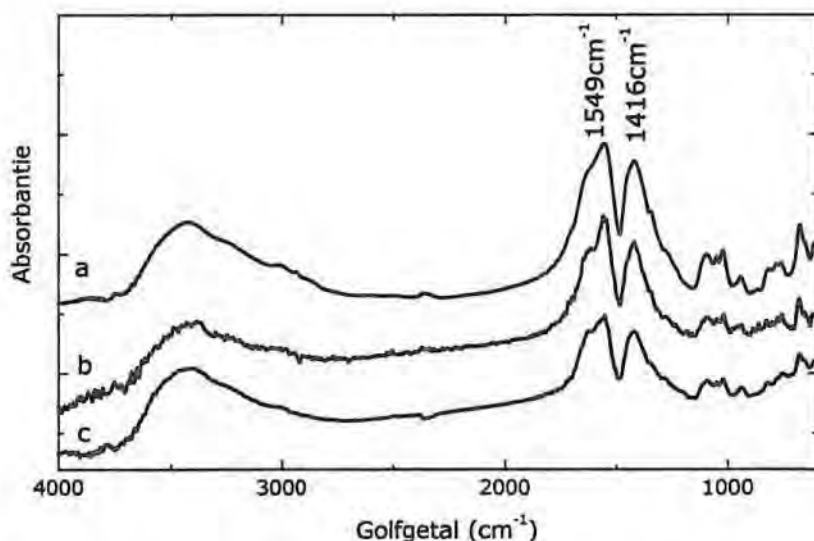


Fig. 4.3 FTIR-spectrum (KBr-Pastille) van acetaat-tartraatprecursoren voor $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$, gedroogd bij 80 °C. (a) $x = 0.0$; (b) $x = 0.025$; (c) $x = 0.25$.

Thermische ontbinding van de precursoren

Figuur 4.4 toont de thermogrammen, geregistreerd tijdens de thermische decompositie van calciumgesubstitueerde precursoren in oxiderende omstandigheden. De substitutie van Y door Ca geeft geen aanleiding tot belangrijke veranderingen in de thermische decompositie van de acetaat-tartraatprecursoren tot carbonaten en oxiden.

Het massaverlies vóór 150°C gaat gepaard met verdampen van water. Tussen 200°C en 500°C ontbinden de organische liganden waardoor de gel-matrix ontbonden wordt in al dan niet gemengde oxiden van voornamelijk koper en yttrium en carbonaten van barium en calcium. Naarmate meer yttrium gesubstitueerd wordt door calcium, wordt massaverlies bij ongeveer 600°C duidelijker. Dit massaverlies kan worden toegeschreven aan de ontbinding van calciumcarbonaat, gevormd uit het acetaat, in het corresponderende oxide.

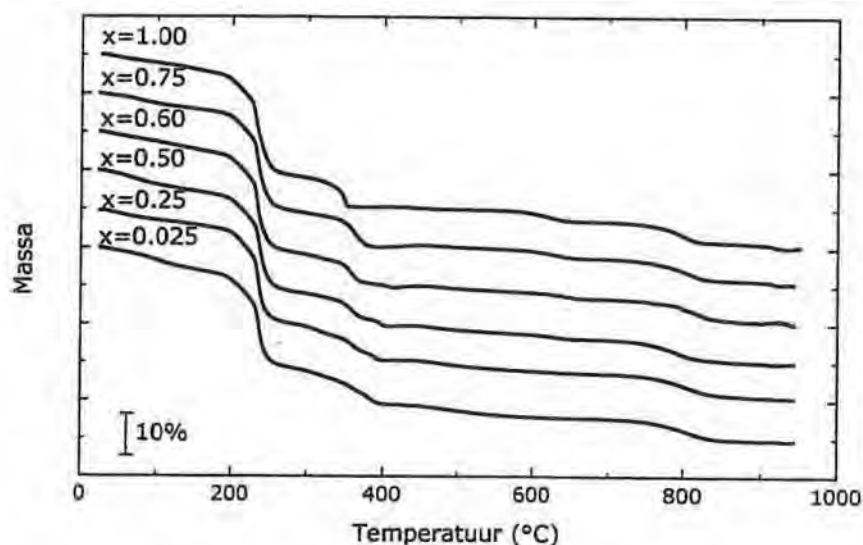


Fig. 4.4 Thermische decompositie (TGA) van gedroogde acetaat-tartraatprecursoren voor $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ in 50ml/min zuurstof; De opwarm snelheid bedraagt 5 °C/min.

Belangrijk is het massaverlies dat optreedt bij de ontbinding van bariumcarbonaat in bariumoxide met vrijstelling van CO_2 . Dit wordt waargenomen bij ongeveer 800°C , onafhankelijk van de aanwezige hoeveelheid calcium in het staal.

Dezelfde thermische behandeling wordt zodoende vooropgesteld om de calciumgesubstitueerde precursoren te ontbinden als deze welke gebruikt kan worden voor de bereiding van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ vanuit een acetaat-tartraatgel.

4.2.3 Thermische behandeling

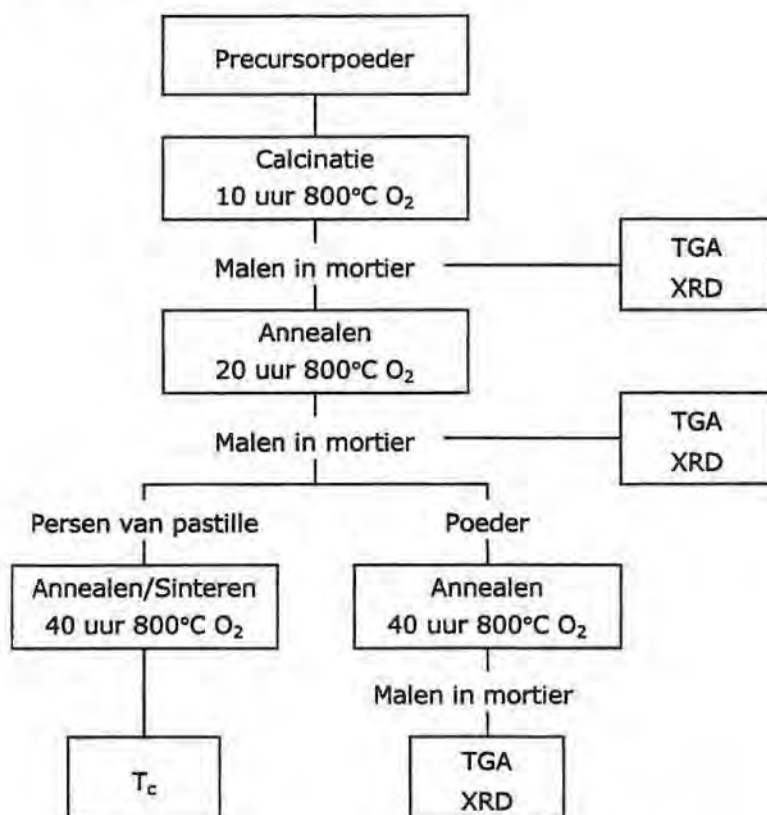


Fig. 4.5 Overzicht van de thermische behandeling van acetaat-tartraatprecursoren voor $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$.

De gesubstitueerde acetaat-tartraatprecursoren worden onderworpen aan een thermische behandeling bij 800°C gedurende totaal 70 uur bij 1 atmosfeer en in zuurstof (figuur 4.5). Na 10, 30 en 70 uur behandeling worden de producten gekarakteriseerd via XRD en TGA teneinde de vorming van de gesubstitueerde Y-124-fase te evalueren in functie van de calciumsubstitutie.

4.2.4 Invloed van de calciumsubstitutie op de vorming van de Y-124-structuur

De invloed van calciumsubstitutie op de vorming van de gewenste Y-124-fase wordt in deze paragraaf nader uitgediept voor de stalen met een calciuminhoud kleiner dan 10%.

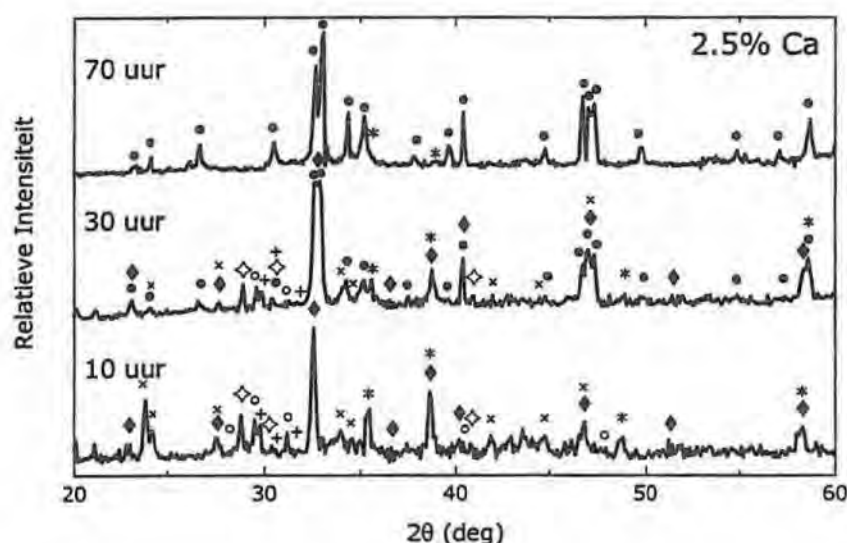


Fig. 4.6 XRD-patronen van precursoren voor calciumgesubstitueerd Y-124 na de verschillende stadia van de warmtebehandeling bij 800°C: $\bullet$ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\circ$ Y_2O_3 , $*$ CuO , $\times$ BaCO_3 , $\blacklozenge$ Y-123 orth. of Y-247, $\diamond$ $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, + Y_2BaCuO_5 .

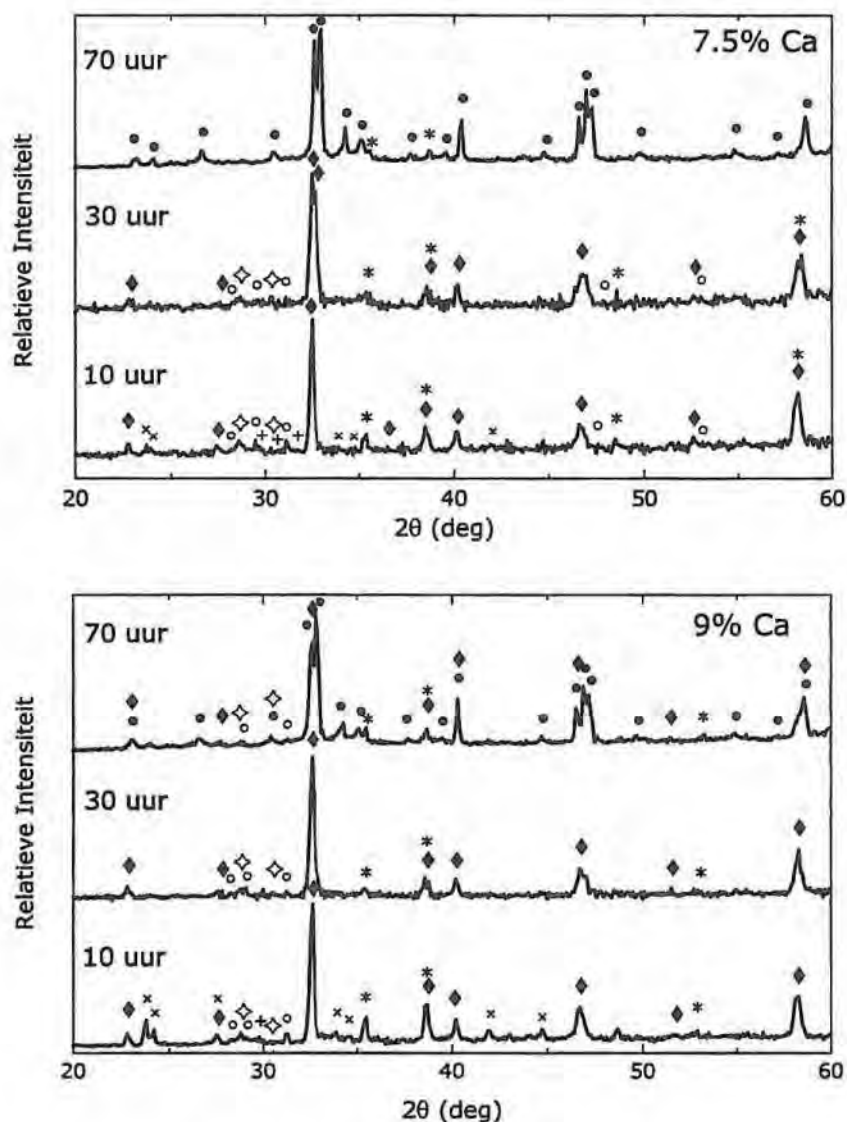


Fig. 4.6 (vervolg) XRD-patronen van precursoren voor calcium-gesubstitueerd Y-124 na de verschillende stadia van de warmtebehandeling bij 800 °C: • $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, ○ Y_2O_3 , * CuO , × BaCO_3 , ◆ Y-123 orth. of Y-247, ◊ $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, + Y_2BaCuO_5 .

In figuur 4.6 worden de XRD-patronen van poeders met respectievelijk 2.5 %, 7.5 % and 9 % calciumsubstitutie getoond na 10 uur, 30 uur en 70 uur warmtebehandeling bij 800 °C. Deze figuren kunnen worden vergeleken met het 0% Ca-staal waarvan de corresponderende x-straaldiffractiepatronen zijn weergegeven in figuur 3.20 op pagina 143.

Karakterisering na 10 uur behandeling bij 800°C

XRD-metingen tonen dat na 10 uur thermische behandeling de acetaat-tartraatprecursoren oxidatief ontbonden worden in een mengsel van Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO en gemengde oxiden zoals $Y_2Ba_2O_5$ alsook Y_2BaCuO_5 in de stalen met hogere calciumsubstitutie. De meest prominent aanwezige fase is net zoals bij puur Y-124 een perovskietfase waarvan de diffractiepieken bij benadering overeenkomen met deze van orthorhombisch Y-123 of Y-247. De vorming van Y-124-fase in dit stadium van de warmtebehandeling kan uitgesloten worden aangezien geen (113)- en (108)-diffracties (zie figuur 3.19) worden waargenomen bij de respectievelijke 2θ -waarden 34.4° en 35.2° .

TGA-metingen worden uitgevoerd bij hoge resolutie met maximale opwarmsnelheid $10^\circ C/min$ en in 50 ml/min zuurstofstroom. Vóór het aanvatten van elke meting worden de stalen verwarmd tot $250^\circ C$ teneinde massaverlies afkomstig van geadsorbeerde gassen te vermijden. Gedurende de meting wordt verwarmd tot $900^\circ C$ en traag (maximum $10^\circ C/min$) gekoeld in het apparaat. Vervolgens wordt de opwarm-koelcyclus herhaald.

In de TGA-profielen (In figuur 4.7 wordt het thermogram voor het 5%Ca-staal geïllustreerd) kan een belangrijk massaverlies vanaf $600^\circ C$ worden waargenomen. Dit massaverlies wordt eveneens waargenomen bij het niet-gesubstitueerde Y-124-staal en toegeschreven aan het verlies van zuurstof uit de CuO_x -ketens in Y-247. Boven $850^\circ C$ ontbindt de zuurstofarme fase verder tot tetragonaal Y-123 en koperoxide (paragraaf 1.2.3.3.). Reversibele zuurstofopname

respectievelijk -verlies bij koelen en terug verwarmen van de tetragonale Y-123-fase blijkt uit de figuur.

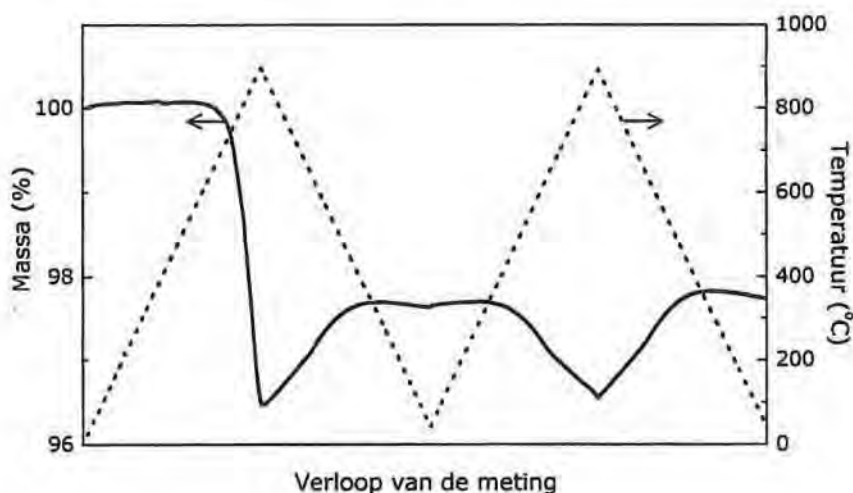


Fig. 4.7 TGA-profiel van het 5%Ca-poeder dat 10 uur bij 800°C gecalcineerd werd en daarna traag gekoeld in zuurstof. Hoge-resolutie-opname met maximale opwarmingsnelheid 10 °C/min in 50 ml/min O₂.

Karakterisering na 30 uur behandeling bij 800°C

Na 30 uur thermische behandeling manifesteren zich duidelijke verschillen in de XRD-spectra afhankelijk van de calciuminhoud. In het monster met 2.5 % calcium kunnen nog diffracties van de Y-124-structuur onderscheiden worden. (Er dient opgemerkt te worden dat bij het 0%Ca staal na reeds 30 uur voornamelijk Y-124-diffracties in het XRD-patroon werden waargenomen (figuur 3.20)). Wanneer evenwel meer Ca in de monsters aanwezig is, worden geen Y-124-diffracties meer waargenomen. Verschillende metaaloxiden en BaCO₃, beide in mindere mate dan in de corresponderende 10 uur behandelde monsters, doch voornamelijk de perovskietdiffracties (Y-123 of Y-247) komen voor in het diffractiepatroon.

TGA-metingen worden uitgevoerd teneinde te definiëren welke perovskietfase - Y-123, Y-124 of Y-247 - aanwezig is in de 30 uur thermisch behandelde poeders. Niettegenstaande het niet-gesubstitueerd Y-124-monster voornamelijk massaverlies boven 800°C vertoont, en aldus in grote mate uit de Y-124-fase bestaat, kan in de TGA-profielen van de 30 uur behandelde Ca-gesubstitueerde poeders een belangrijk massaverlies vanaf 600°C worden gedetecteerd dat kenmerkend is voor de Y-247-fase. Het massaverlies dat zichtbaar is boven 800°C is daarom deels toe te schrijven aan de ontbinding van de Y-247-fase. In tegenstelling tot de 10 uur behandelde poeders wordt na 30 uur in de TGA-profielen massaverlies bij ongeveer 300°C geregistreerd, waaruit afgeleid kan worden dat na 30 uur waarschijnlijk orthorhombisch Y-123 is gevormd. Dit effect komt het meest tot uiting in het monster met de hoogste calciumsubstitutie (9 %), waarvan de TGA-meting in figuur 4.8 geïllustreerd wordt.

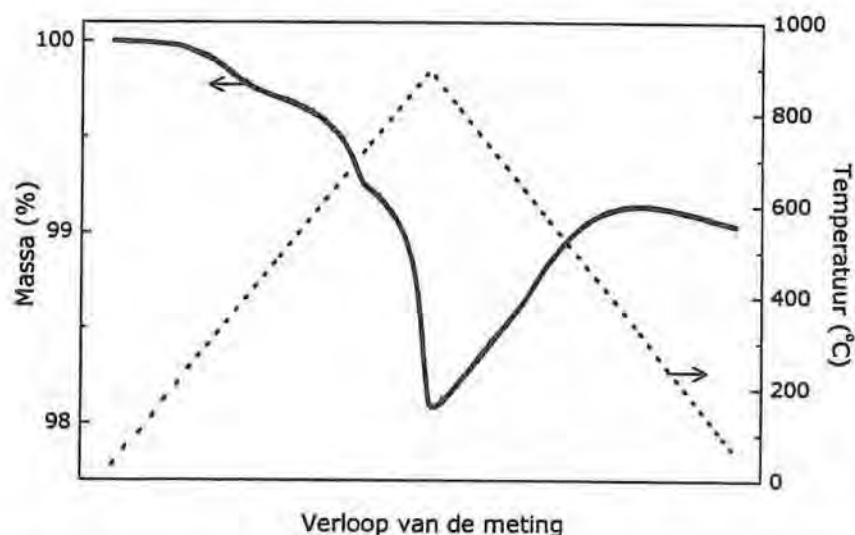


Fig. 4.8 TGA-profiel van het 9%Ca-poeder dat 30 uur bij 800°C gecalcineerd werd en daarna traag gekoeld in zuurstof. Hoge-resolutie-opname met maximale opwarmingsnelheid 10°C/min in 50 ml/min O₂.

De aanwezigheid van Y-123 naast de Y-247-fase kan niet eenduidig aangetoond worden in de XRD-spectra.

Substitutie van Y^{3+} door Ca^{2+} lijkt op basis van deze bevindingen tijdens thermisch behandelen bij 800°C de vorming van Y-124 te verhinderen in het voordeel van de vorming van (orthorhombisch) Y-123.

Karakterisering na 70 uur thermische behandeling bij 800°C

In de XRD-spectra van de 0% tot 9% gesubstitueerde fasen komt voornamelijk de Y-124-fase tot uiting. Duidelijk is evenwel dat bij toenemende substitutie meer onzuiverheidsfasen gevormd worden naast de Y-124-fase. De XRD-spectra tonen bij de monsters tot 7.5% substitutie nagenoeg zuiver Y-124 terwijl het monster met 9% calcium na 70 uur thermische behandeling nog kleine hoeveelheden onzuiverheidsfasen bevat zoals $Y_2Ba_2O_5$ en orthorhombisch Y-123 of Y-247.

De TGA-profielen van de 70 uur behandelde monsters bevatten evenwel duidelijkere informatie:

In de thermogrammen van al de monsters ($0 \leq x < 0.1$) wordt het grootste massaverlies waargenomen bij 800°C welk, de XRD-resultaten in acht genomen, kan toegeschreven worden aan de ontbinding van de Y-124-structuur in Y-123 en CuO onder vrijstelling van O_2 .

Doch, zelfs in de stalen met 2.5% tot 7.5% Ca wordt ook een daling van de massa bij 600°C vastgesteld (figuur 4.9). Dit massaverlies impliceert de aanwezigheid van Y-247-fase die op basis van louter XRD-metingen niet vastgesteld kan worden.

Daarenboven wordt ook, doch relatief minder (bij lage Ca-hoeveelheid zeer weinig) massaverlies waargenomen bij ongeveer 300°C.

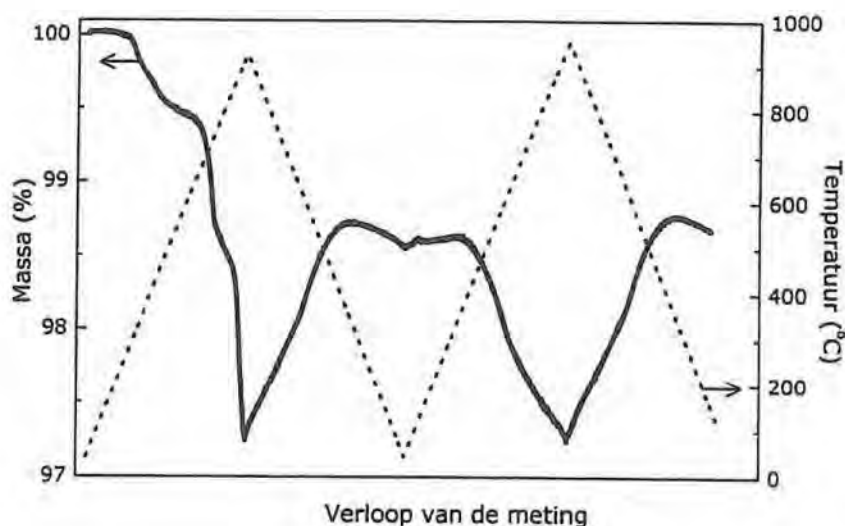


Fig. 4.9 TGA-profiel van het 7.5%Ca-poeder dat 70 uur bij 800 °C gecalcineerd werd en daarna traag gekoeld in zuurstof. Hoge-resolutie-opname met maximale opwarm snelheid 10 °C/min in 50ml/min O₂.

Het monster met 9 % calcium (figuur 4.10) vertoont een relatief groot massaverlies bij 300°C terwijl geen additionele vermindering van de massa bij 600°C wordt geobserveerd. Hieruit kan worden afgeleid dat dit monster bestaat uit Y-124 en in mindere mate Y-123 doch geen (of nagenoeg geen) Y-247.

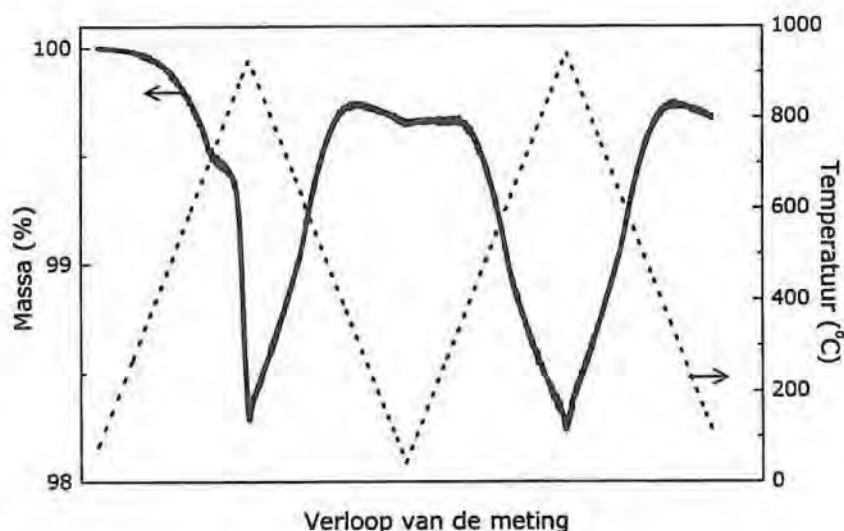


Fig. 4.10 TGA-profiel van het 9%Ca-poeder dat 70 uur bij 800 °C gecalcineerd werd en vervolgens traag gekoeld in zuurstof. Hoge-resolutie-opname met maximale opwarmingsnelheid 10 °C/min in 50ml/min O₂.

HREM-metingen

De gecombineerde TGA- en XRD-resultaten kunnen bijkomend gestaafd worden door HREM-metingen op twee monsters met respectievelijk 2.5% Ca en 10% Ca [30].

Uit de metingen blijkt dat Y-124 steeds de meest voorkomende fase is. Evenwel worden zowel bij lage als bij hoge calciuminhoud kleine hoeveelheden onzuiverheidsfasen geïdentificeerd:

In het monster met 2.5% Ca-substitutie is op atomaire schaal een intergroei waarneembaar van Y-123-lagen in de Y-124-structuur, doch hoogstens een paar lagen zijn geïncorporeerd. Meestal treedt de incorporatie periodisch op zodat lokaal de Y-247-structuur wordt gevormd (figuur 4.11). Er worden geen domeinen vastgesteld bestaande uit puur Y-123.

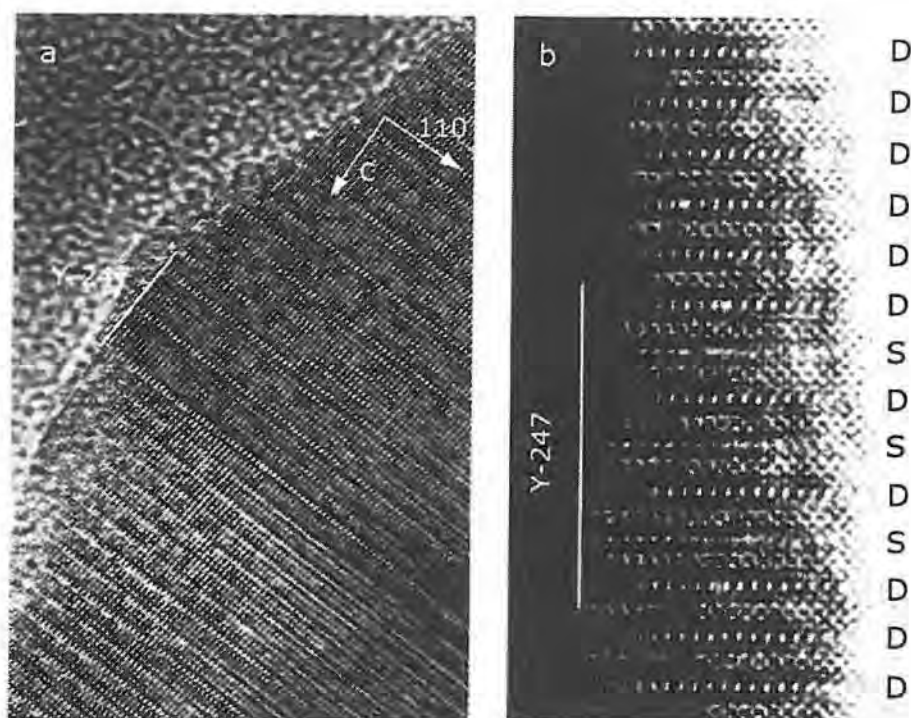


Fig. 4.11 HREM-opnamen van een korrel 2.5%Ca-poeder (a) langs een [100] zone-as die een Y-124-gebied toont waar centraal drie cellen Y-247 voorkomen; (b) langs een [1-10] zone-as die Y-247-domeinen naast Y-124-gebieden toont. D = dubbele CuO_x-laag, S = enkele CuO_x-laag.

Bij 10% Ca worden Y-124-domeinen gevonden die enkele Y-123-lagen bevatten, doch geen systematisch grote Y-247-domeinen. De Y-123-fase manifesteert zich hier echter wel in aparte domeinen, die steeds bestaan uit twee oriëntatievarianten met onderling loodrechte c-assen (figuur 4.12).

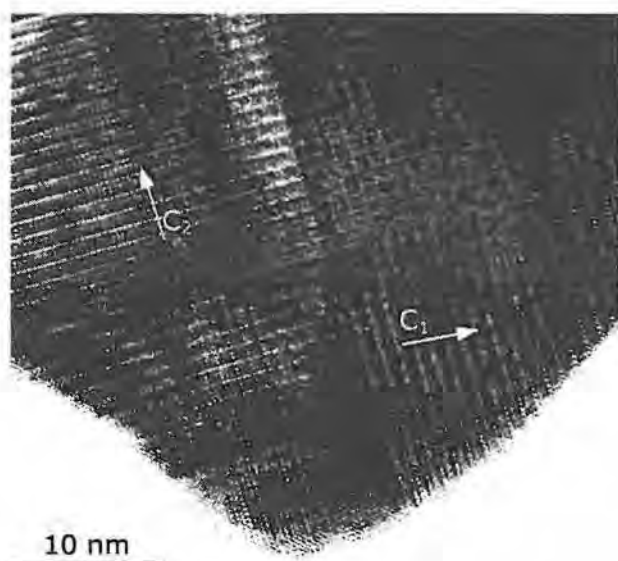


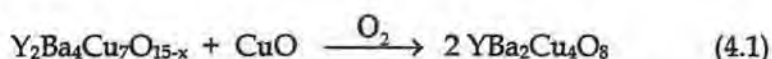
Fig. 4.12 HREM-opname van een macroscopisch kristal ($0.1-0.5\mu\text{m}$) puur Y-123 met 90° -rotatietweelingen (de twee c-assen zijn aangeduid) uit een 10% Ca-poeder.

Bespreking

De hierboven uiteengezette waarnemingen in acht genomen, kunnen volgende reacties voorgesteld worden tijdens de thermische behandeling van acetaat-tartraatprecursoren voor $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$:

Gedurende de calcinatie van het precursorpoeder (tijdens de eerste 10 uur behandeling bij 800°C) wordt de Y-247-fase gevormd alsook stabiele oxiden en bariumcarbonaat. In dit stadium van de thermische behandeling lijkt de invloed van de hoeveelheid calcium eerder beperkt. Voortgezette warmtebehandeling leidt in alle onderzochte stalen tot de verdere aangroei van Y-247-fase waardoor de aanwezigheid van de oxiden en het carbonaat vermindert. De Y-247-fase reageert op zijn beurt volgens twee mogelijke routen:

Eenzijds kan combinatie met CuO optreden ter vorming van Y-124 volgens vergelijking 4.1 waarbij voor de eenvoud de eventuele Y/Ca-substitutie niet genoteerd wordt.



Anderzijds kan Y-247 transformeren in Y-124 en Y-123 (vgl. 4.2).



De eerste reactie lijkt voornamelijk te gebeuren in stalen zonder Ca of waarin Y slechts in geringe mate gesubstitueerd wordt door Ca. De aanwezigheid van meer calcium lijkt evenwel de tweede reactieroute te bevoordelen ten opzichte van de eerste. Immers, de niet gesubstitueerde acetaat-tartraatprecursor is na 30 uur thermisch behandelen reeds omgezet in bijna zuiver Y-124, terwijl in de stalen met calcium de Y-123- en Y-247-fasen domineren.

De resultaten na 70 uur warmtebehandeling bevestigen de aangenomen veronderstelling: Het monster met 9% calcium-substitutie is voornamelijk samengesteld uit Y-123 en Y-124, de reactieproducten van vergelijking 4.2. In de monsters met minder calcium is nog steeds Y-247 aanwezig alsook Y-123 en Y-124. Het niet-gesubstitueerde staal heeft voornamelijk reactie 4.1 ondergaan, aangezien het uit puur Y-124 is samengesteld zonder aanwezigheid van Y-123 of Y-247.

Er kan besloten worden dat de vorming van de Y-124-fase bij substitutie van Y door Ca de Y-247-structuur niet louter omzet in Y-124 maar dat ook gedeeltelijk Y-123-vorming optreedt. Evenwel tonen XRD- en HREM-analysen aan dat de meest abundante fase in al de stalen met relatief lage substitutie ($x \leq 0.1$) de Y-124-fase is. Indien men monofasische gesubstitueerde Y-124-poeders wenst te vormen,

dient de thermische behandeling verder geoptimaliseerd (wellicht verlengd) te worden.

4.2.5 Karakterisering van de eindproducten: invloed van de calciumsubstitutie op de eigenschappen van Y-124

De resultaten in de hierop volgende paragrafen worden beschreven voor monsters die 90 uur thermisch behandeld werden bij 800°C.

4.2.5.1 Resistiviteitsmetingen

De resistiviteitsmetingen op thermisch behandelde en gesinterde pastilles van stalen met substitutie tussen 0% tot 100% tonen dat bij toenemende substitutie de kritische temperatuur geleidelijk stijgt van 81 K bij 0% substitutie tot een maximale waarde van 91 K bij ongeveer 9% substitutie (tabel 4.2 en figuur 4.13).

Tabel 4.2 Kritische temperaturen bepaald via vierpuntsresistiviteitsmetingen van gesinterde pastilles met samenstelling $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$.

x	$T_{c,on}$	$T_{c,0}$
0.00	81 K	65 K
0.01	82 K	69 K
0.025	89 K	76 K
0.05	90 K	77 K
0.09	91 K	78 K
0.10	90 K	77 K
0.125	89 K	64 K
0.25	81 K	62 K
0.50	81 K	55 K
0.60	80 K	52 K
0.75	-	-
1.00	-	-

Deze resultaten komen overeen met eerdere bevindingen van Morris et al. [6] die een maximale T_c bij 10% calciumsubstitutie aantonen.

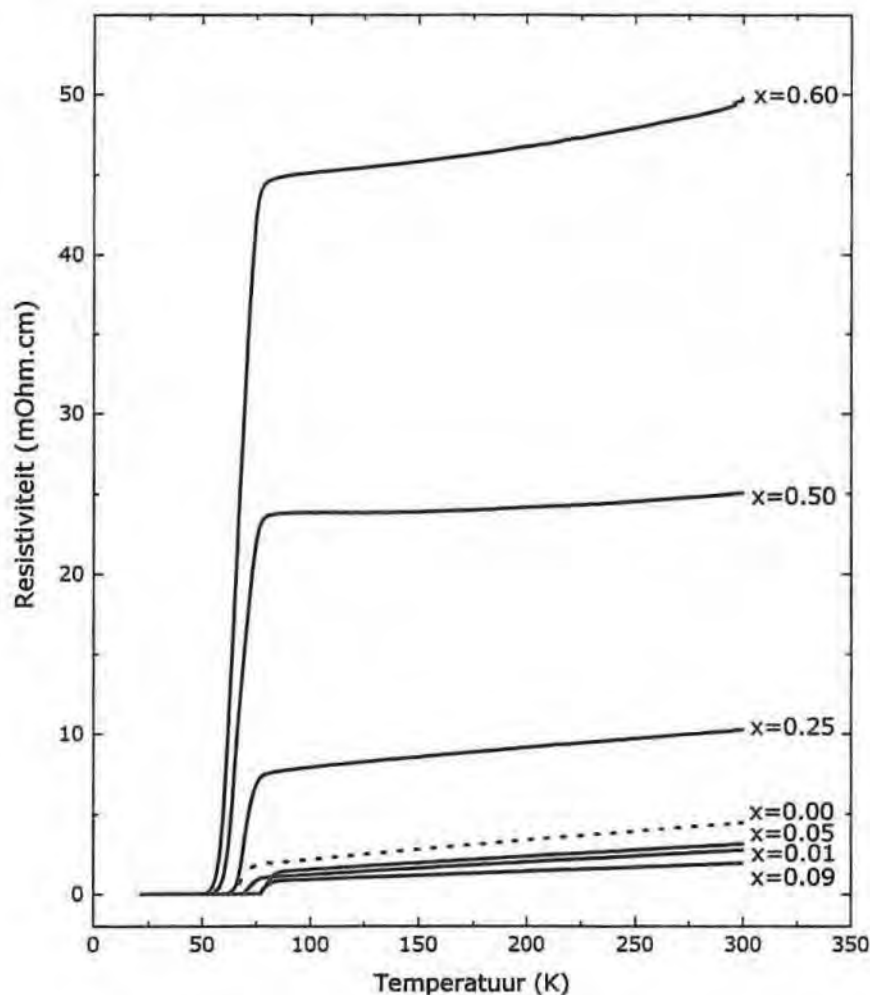


Fig. 4.13 Resistiviteit in functie van de temperatuur van gesinterde pellets met samenstelling $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ en voor verschillende waarden van x .

Wanneer de substitutie de 10% overstijgt, daalt de kritische temperatuur aanzienlijk. Niettegenstaande de aanzet van de supergeleidende transitie relatief hoog blijft, daalt de nulwaardekritische temperatuur drastisch van 78 K bij 9% substitutie tot 52 K bij 60% substitutie (tabel 4.2). Monsters die meer dan 60% Ca bevatten zijn niet meer supergeleidend, doch vertonen halfgeleider gedrag.

4.2.5.2 X-straaldiffractie

De XRD-patronen in paragraaf 4.2.4 (en HREM) tonen aan dat de voornaamste fase aanwezig in de gesubstitueerde stalen de Y-124-structuur heeft, doch dat toenemende calciumsubstitutie aanleiding geeft tot het voorkomen van bijkomende fasen. Voor hoeveelheden calcium groter dan 10% wordt deze trend verdergezet. Systematisch neemt de intensiteit van de diffracties behorend tot de Y-123- alsook de CuO-fase toe. De voornaamste fase in de monsters die 10% of minder calcium bevatten, is evenwel de Y-124-fase, zoals ook de TGA- en HREM-experimenten aantonen (zie 4.2.4 en 4.2.5.3).

Roosterparameters

Een arbitraire berekening van de roosterparameters in de monsters met 0-10% Ca-inhoud resulteert in de toename van de c-as-roosterparameter van 27.23 Å bij 0% substitutie tot ongeveer 27.32 Å bij 9% substitutie terwijl zowel de a- als de b-parameter nagenoeg constant blijven, respectievelijk 3.85 Å en 3.87 Å. Deze evolutie in de roosterparameters stemt overeen met in de literatuur gepubliceerde trends (voor monsters eveneens bereid via de sol-gelmethode) [18, 31] en wordt verklaard door de incorporatie van het grotere calciumion in de yttriumposities.

4.2.5.3 TGA-metingen

De thermogrammen van de calciumgesubstitueerde $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ monsters vertonen bij toenemende substitutie toenemende aanwezigheid van Y-247- en/of Y-123-fasen (paragraaf 4.2.4). Beneden 10% substitutie is evenwel duidelijk dat de Y-124-fase de meest abundante fase is, zoals aangetoond wordt in figuur 4.14 voor het monster met samenstelling $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_y$.

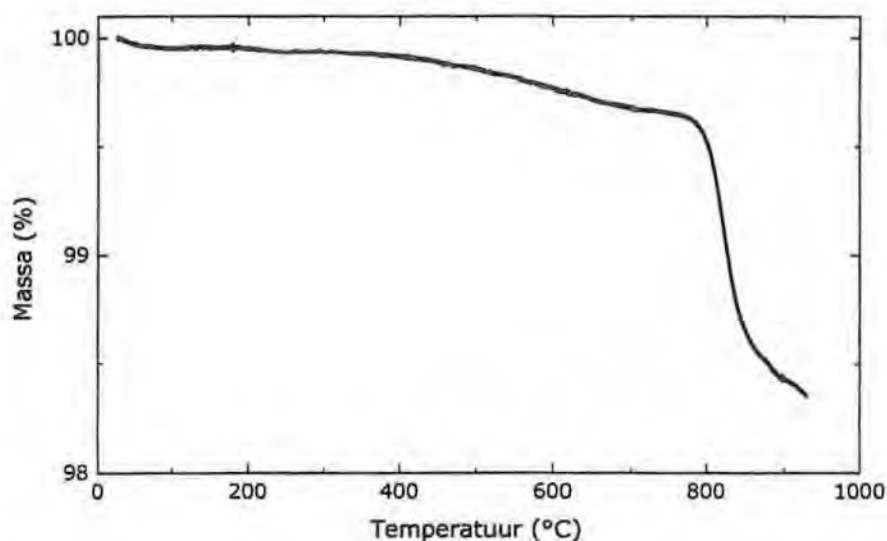


Fig. 4.14 Thermogram van een thermisch behandeld monster met samenstelling $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_y$ in droge lucht bij een opwarmsnelheid van $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

De waargenomen supergeleidende eigenschappen kunnen daarom toegeschreven worden aan de gesubstitueerde fase $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$.

4.2.5.4 Rasterelektronenmicroscopie

SEM-metingen op thermisch behandelde en gepolijste pastilles leiden tot dezelfde resultaten als de XRD-karakterisering.

De BSE-beelden van de monsters met weinig substitutie tonen aan dat het grootste deel van het product uit een homogene structuur bestaat (figuur 4.15 a).

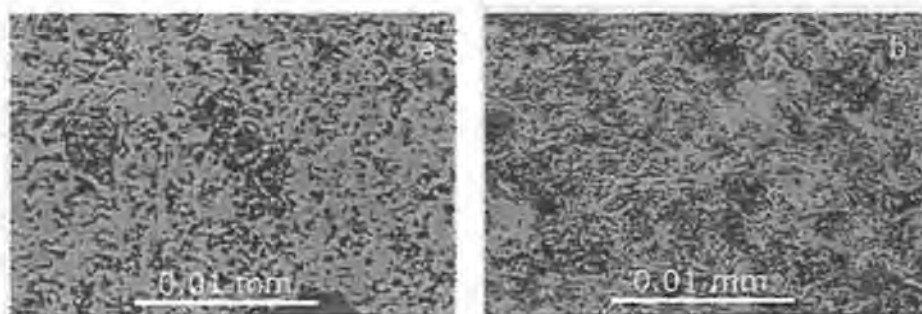


Fig. 4.15 BSE-beelden van calciumgesubstitueerde thermisch behandelde en vervolgens gepolijste pastilles met samenstelling (a) $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_4O_y$ en (b) $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_4O_y$.

EDX-analyse op verschillende plaatsen in de homogene structuur levert telkens dezelfde elementaire verhouding op overeenkomend met gesubstitueerde $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ -fase. De donkerdere delen worden met behulp van EDX geïdentificeerd als CuO.

Bij substitutiegehalten van meer dan 10% (figuur 4.15 (b)), wordt het aandeel van de CuO-fase belangrijker waaruit (mede op basis van TGA- en XRD-metingen) kan afgeleid worden dat ook $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ meer aanwezig is. EDX-metingen tonen evenwel aan dat calcium homogeen verdeeld blijft in de verschillende onderzochte stalen.

4.2.6 Hogere graad van calciumsubstitutie

De stalen waarbij meer dan 60% van de yttriumhoeveelheid wordt vervangen door calcium vertonen geen supergeleiding meer. FTIR-metingen op de supergeleidende monsters met 60% substitutie of minder vertonen geen carbonaatabsorpties. De spectra van de niet-supergeleidende stalen met meer dan 60% calcium tonen sterke absorpties bij 1408 cm^{-1} en 1385 cm^{-1} toe te schrijven aan carbonaat (figuur 4.16).

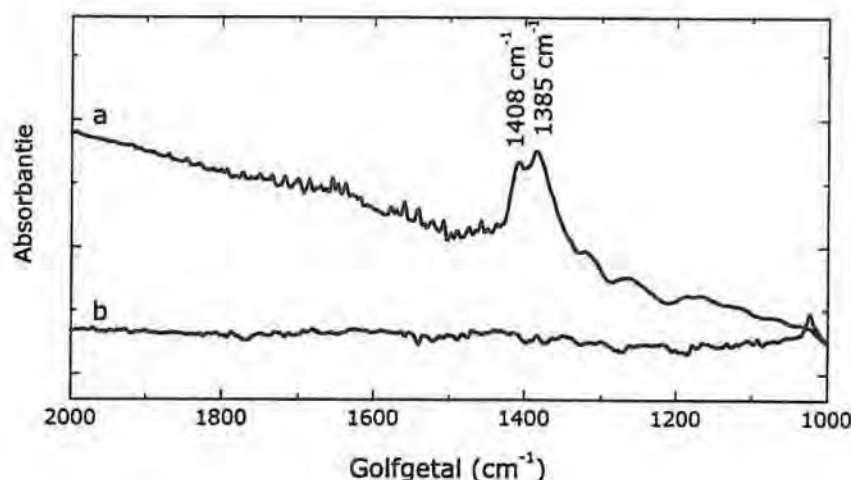


Fig. 4.16 FTIR-spectra van thermisch behandelde poeders met samenstelling $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ in KBr (a) $x = 0.75$; (b) $x = 0.50$.

Men kan daarom de redenering opvatten dat er een minimale hoeveelheid yttrium (40%) lijkt nodig te zijn opdat al het $BaCO_3$ volledig wordt ontbonden tot BaO en de supergeleidende structuur Y-124 bij 800°C kan gevormd worden. Niettegenstaande de TGA-profielen van de thermische decompositie van de acetaat-tartraat-precursoren massaverlies manifesteren dat gepaard gaat met de ontbinding van bariumcarbonaat, blijkt de reactie niet volledig te zijn

wanneer meer dan 60% yttrium door calcium vervangen wordt. FTIR-metingen op de residu's van de TGA-experimenten, waarbij opgewarmd wordt tot 950°C, tonen inderdaad dat stalen met meer dan 60% Ca-substitutie nog carbonaatabsorpties bevatten terwijl deze met 60% Ca en minder, carbonaatvrij zijn.

4.2.7 Bespreking en besluit

De acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode

De acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode is een geschikte en eenvoudige manier om homogene precursoren voor $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ te bereiden waarin zelfs de kleinste hoeveelheden dopant homogeen verdeeld zijn over het geheel van de gel.

Tijdens de thermische behandeling wordt bij kleine hoeveelheid substitutie voornamelijk de Y-124-structuur gevormd. Naarmate de substitutie toeneemt, ontwikkelen zich onzuiverheidsfasen zoals CuO, Y-247 en/of Y-123.

Toename van de T_c bij Ca substitutie tot 10%

Zoals wordt aangetoond via vierpuntsresistiviteitsmetingen, verhoogt de kritische temperatuur bij substitutie van Y^{3+} door Ca^{2+} in Y-124. De resultaten zijn conform met wat in de literatuur wordt gepubliceerd voor monsters bereid via andere synthesesmethoden (zie paragraaf 4.2.1) en worden in hoofdzaak verklaard door de toename van mobiele elektronengaten die als ladingsdragers kunnen fungeren voor de supergeleidende stroom. Vanaf 10% substitutie daalt de kritische temperatuur relatief snel.

Belangrijk is dat aangetoond wordt dat de verhoogde kritische temperatuur toegeschreven kan worden aan de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ -fase en niet aan mogelijk supergeleidende onzuiverheidsfasen zoals Y-123, welke samen met CuO als voornaamste nevenfase wordt gedetecteerd in de stalen met de hoogste kritische temperatuur (9 % Ca en 10% Ca).

Door combinatie van resultaten van de verschillende aangewende karakteriseringstechnieken kan het hierboven gestelde bewezen worden:

- (i) XRD-, TGA- en HREM-metingen tonen aan dat - niettegenstaande onzuiverheidsfasen nog aanwezig zijn, daar niet voor elk staal afzonderlijk de thermische behandeling werd geoptimaliseerd - de fase die het meest aanwezig is in de stalen met $x \leq 0.1$ gekenmerkt is door de Y-124-structuur.
- (ii) SEM-EDX-analyse laat toe te bevestigen dat calciumatomen homogeen verdeeld zijn over het volledige staal. Bijgevolg bezit de meest abundante fase een calciumgesubstitueerde Y-124-structuur.
- (iii) Indien de Y-123-onzuiverheidsfase verantwoordelijk zou zijn voor de waargenomen T_c -stijging, zou kunnen verwacht worden dat twee T_c -overgangen worden waargenomen in de resistiviteitscurve, namelijk één bij de kritische temperatuur van de Y-123-fase en één bij 80 K, de T_c van Y-124. Er wordt echter slechts één overgang gemanifesteerd.
Bovendien zou in dat geval bij toenemende calciumsubstitutie ($> 10\%$) de verhoogde kritische temperatuur blijven waargenomen worden, aangezien het aandeel van de Y-123-fase nog verhoogt.

Er kan besloten worden dat het substitueren van Y door Ca in de Y-124-fase aanleiding geeft tot een verhoogde kritische temperatuur, doch ook de vorming van Y-123 en CuO naast de Y-124-fase in de hand werkt. Mogelijk kunnen monofasische $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ -stalen bereid worden (zeker tot 10% Ca) na verdere optimalisering van de thermische behandeling.

Limiet van Ca substitutie voor supergeleiding

De maximale substitutiehoeveelheid die nog aanleiding geeft tot supergeleidende eindproducten in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$ komt ongeveer overeen met 60% Ca of $x = 0.6$. Hogere substitutiehoeveelheden

leveren geen supergeleidende producten, wellicht omdat de omzetting van bariumcarbonaat in bariumoxide onvolledig is en bijgevolg geen voldoende vorming van de supergeleidende fase kan gerealiseerd worden in de gegeven omstandigheden.

4.3 Substitutie van Ba door Sr: $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$

4.3.1 Inleiding: literatuur

Een zeer beperkt aantal studies werd tot dusver gepubliceerd inzake de substitutie in de bariumpositie van $YBa_2Cu_4O_8$ [26]. Substitutie van Ba^{2+} door La^{3+} vermindert de gatenconcentratie als gevolg waarvan de kritische temperatuur lineair daalt met de lanthaanconcentratie. Bovendien verstoort de lanthaansubstitutie de ketenstructuur van de Y-124-fase in die zin dat in plaats van telkens twee lagen CuO-ketens afwisselend één en drie lagen CuO-ketens voorkomen [32].

Behalve lanthaansubstitutie wordt ook de substitutie van strontium in de supergeleider $YBa_2Cu_4O_8$ vermeld [9, 33 - 38]. Uitgezonderd één enkele onderzoeksgroep, die de synthese via de coprecipitatie-methode rapporteert [36], worden de monsters telkens via de conventionele reactiemethode bij hoge druk bereid. Door de meerderheid van de auteurs wordt vastgesteld dat de kritische temperatuur van monsters waarbij Sr in de Ba-posities wordt gesubstitueerd, onveranderd blijft wanneer de Sr-inhoud stijgt van 0% tot 40%.

Dezelfde bevindingen worden aangetroffen in studies van strontiumsubstitutie in ytterbium-124-monsters $(Yb(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_8, 0.1 \leq x \leq 0.3)$ bereid via een vastefasemethode en de HIP-techniek waarbij Sr in de bariumposities wordt gesubstitueerd [39].

Niettegenstaande op basis van de ionenstraal geen absolute zekerheid bestaat inzake de substitutiepositie van de strontiumatomen, wordt aangenomen dat de substitutie in de bariumpositie plaatsgrijpt. Recente berekeningen [35] illustreren dat Sr energetisch de substitutie van de Ba-posities prefereert ten opzichte van de Y-posities in de Y-124-fase.

De substitutie van Ba^{2+} door Sr^{2+} blijkt geen veranderingen in de gatenconcentratie te veroorzaken [40] waardoor de onveranderde kritische temperatuur verantwoord kan worden.

Niettegenstaande de gatenconcentratie constant blijft, treden wel structurele veranderingen op als gevolg van de substitutie van Ba door Sr in Y-124. De roosterparameters blijken te dalen [9] bij toenemende substitutie van Ba^{2+} door het kleinere Sr^{2+} -ion, waardoor kan gesteld worden dat de "chemische druk" toeneemt. Chemische druk wordt geïnduceerd door een atoom te vervangen door een kleiner atoom, waardoor bepaalde bindingsafstanden binnen de eenheidscel alsook de roosterparameters reduceren. Er werd vastgesteld dat de kritische temperatuur van Y-124 stijgt in functie van de aangelegde fysische druk. Deze T_c -stijging wordt toegeschreven aan een verbeterde ladingsoverdracht van de CuO -ketens naar de CuO_2 -vlakken resulterend uit de verandering van de bindingsafstanden tussen Cu- en de O-atomen [35]. Als gevolg hiervan neemt de gatenconcentratie in de CuO_2 -vlakken toe. Er werd getracht hetzelfde te bewerkstelligen door chemische druk aan te brengen in Y-124-monsters door elementen te substitueren. Morris toonde inderdaad aan dat de kritische temperatuur van Y-124 toeneemt bij dalende ionenstraal van zeldzame aarden (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er en Tm) wanneer deze Y substitueren [41].

Uit voorgaande redenering volgt het belang van de reproduceerbare bereiding van homogene gesubstitueerde monsters voor de structurele analyse van de gesubstitueerde monsters. Wanneer blijkt dat als gevolg van substitutie van Ba door Sr in Y-124 de bindingsafstanden tussen de Cu- en de O-atomen substantiële veranderingen ondergaan, zou dit - zoals algemeen wordt aangenomen - moeten weerspiegeld worden in de supergeleidende eigenschappen van de gesubstitueerde fasen.

In volgende paragrafen wordt de invloed van Sr-substitutie op de supergeleidende eigenschappen van de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ bestudeerd. Gezien het belang van de positie die door strontium

wordt ingenomen, zoals blijkt uit het voorgaande en niet in het minst uit hetgeen volgt (paragraaf 4.3.5.1), wordt uitgebreid aandacht besteed aan dit onderwerp (paragraaf 4.3.4) door het karakteriseren van twee reeksen monsters met samenstelling $Y/Sr/Ba/Cu = 1-x/x/2/4$ en $Y/Ba/Sr/Cu = 1/2-2x/2x/4$ ($x = 0.0 - 1.0$) bereid via de acetaat-tartraat sol-gelmethode.

4.3.2 Synthese en karakterisering van de precursoren

4.3.2.1 *Synthese van de precursoren*

Twee reeksen van Y-124-precursoren waarin Sr hetzij Y hetzij Ba substitueert, worden bereid via de acetaat-tartraat sol-gelmethode zoals ook de zuivere en de calciumgesubstitueerde Y-124-fasen bereid worden. In reeks I wordt yttrium gedeeltelijk vervangen door Sr. Hiertoe wordt na oplossen van Y_2O_3 een gepaste hoeveelheid 0.5M $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 0.5H_2O$ (Aldrich, extra zuiver) in H_2O toegevoegd zodat de hoeveelheid Y+Sr de helft is van de hoeveelheid Ba. In reeks II wordt barium gedeeltelijk gesubstitueerd door strontium. In plaats van $Ba(CH_3COO)_2$ wordt een mengsel van $Ba(CH_3COO)_2$ en $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 0.5H_2O$ als startmateriaal toegevoegd (zie schema 4.17).

De elementaire samenstelling van de precursoren van beide reeksen is samengevat in tabellen 4.3 en 4.4.

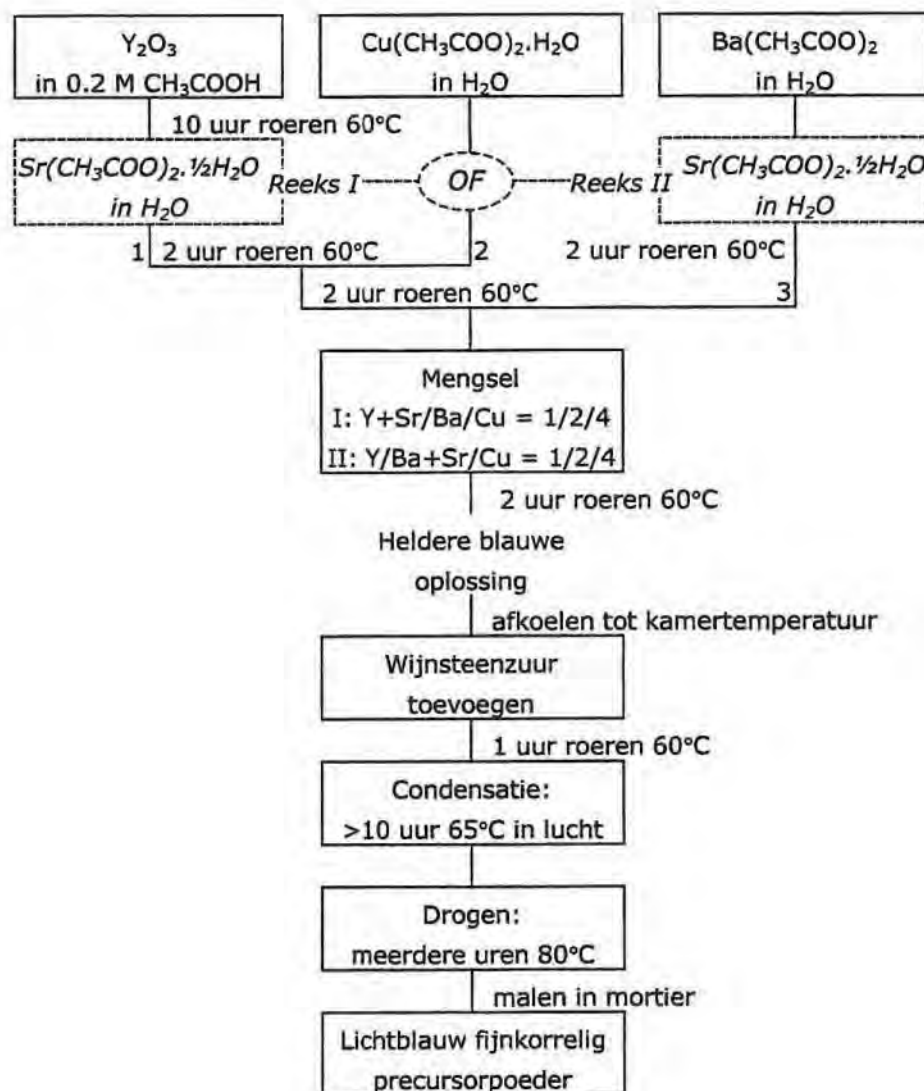


Fig. 4.17 Schema van de watergebaseerde sol-gelbereiding van precursoren voor $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (reeks I) en $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (reeks II) op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur.

Tabel 4.3 Elementaire samenstelling van precursoren voor strontium-gesubstitueerd Y-124 bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode. Reeks I: Y wordt vervangen door Sr.

REEKS I	Y	Samenstelling		
		Sr	Ba	Cu
0% Sr(Y)	1.0	0.0	2	4
10% Sr(Y)	0.9	0.1	2	4
20% Sr(Y)	0.8	0.2	2	4
30% Sr(Y)	0.7	0.3	2	4
40% Sr(Y)	0.6	0.4	2	4
50% Sr(Y)	0.5	0.5	2	4
75% Sr(Y)	0.25	0.75	2	4
100% Sr(Y)	0.0	1.0	2	4

Tabel 4.4 Elementaire samenstelling van precursoren voor strontium-gesubstitueerd Y-124 bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode. Reeks II: Ba wordt vervangen door Sr.

REEKS II	Y	Samenstelling		
		Ba	Sr	Cu
0% Sr(Ba)	1	2*1.0	2*0.0	4
10% Sr(Ba)	1	2*0.9	2*0.1	4
20% Sr(Ba)	1	2*0.8	2*0.2	4
30% Sr(Ba)	1	2*0.7	2*0.3	4
50% Sr(Ba)	1	2*0.5	2*0.5	4
75% Sr(Ba)	1	2*0.25	2*0.75	4
100% Sr(Ba)	1	2*0.0	2*1.0	4

4.3.2.2 Karakterisering van de precursoren

Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES

De verhouding van de metalen in de precursoren en in de thermisch behandelde eindproducten wordt voor enkele stalen uit elke reeks gecontroleerd via ICP-AES-metingen. De procedure die hiervoor gebruikt wordt, is toegelicht in paragraaf 2.2.

Uit de resultaten van de metingen volgt dat tijdens de thermische behandeling geen vluchtige metaalbevattende componenten worden gevormd, zodat correct afwegen volstaat om de juiste metaalverhouding in het eindproduct te bekomen.

Rasterelektronenmicroscopie

BSE-beelden van de gedroogde gels tonen geen verschil aan tussen de precursoren van reeks I en van reeks II. In beide gevallen wordt een monolitische gelstructuur bekomen voor alle hoeveelheden van strontiumsubstitutie. Zoals bij de calciumsubstitutie, kan ook hier geen separatie van kristallieten met verschillende morfologie of elementaire samenstelling worden vastgesteld (figuur 4.18).

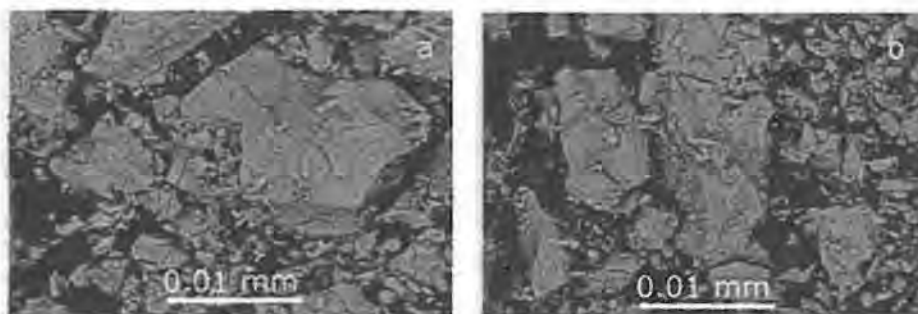


Fig. 4.18 BSE-beelden van gedroogde acetaat-tartraatprecursoren met samenstelling (a) $Y_{0.5}Sr_{0.5}Ba_2Cu_4O_y$ en (b) $Y(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_4O_y$

EDX-analysen uitgevoerd op verschillende delen en posities van de gels tonen dat de metaalverhouding voor reeksen I en II telkens overeenkomt met de gewenste waarde.

De acetaat-tartraat sol-gelmethode laat zodoende toe voor strontium-substitutie van zowel yttrium als barium in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ homogene precursoren te bereiden en dit voor alle strontiumhoeveelheden.

FTIR-spectrometrie

De FTIR-spectra van beide reeksen acetaat-tartraatprecursoren voor strontiumgesubstitueerde Y-124-stalen leveren resultaten op analoog aan deze voor niet-gesubstitueerde en calciumgesubstitueerde Y-124-precursoren.

Thermische ontbinding van de precursoren

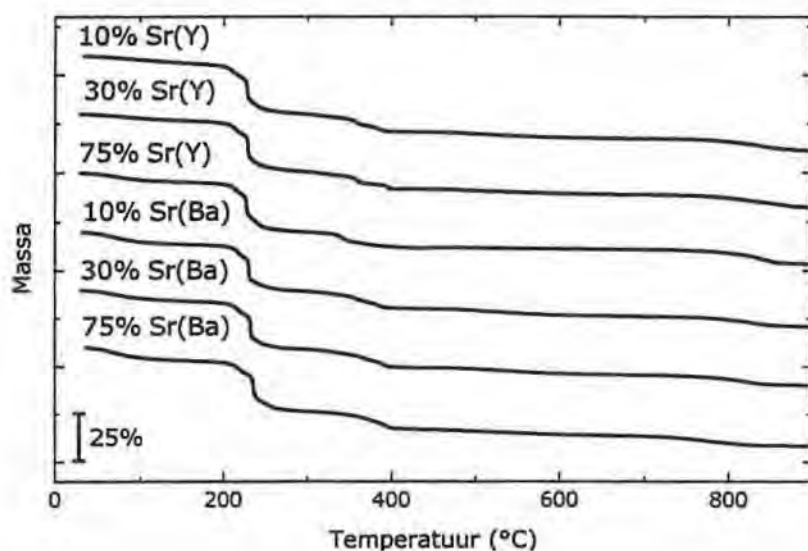


Fig. 4.19 TGA-profielen van de thermische ontbinding van gedroogde acetaat-tartraatgels van beide reeksen monsters. Opname in 50 ml/min O_2 en aan 5 °C/min opwarmingsnelheid.

De thermische decompositie van de gedroogde gels wordt onderzocht bij middel van TGA.

De substitutie van yttrium of barium door strontium veroorzaakt geen belangrijke verschillen in het thermogram van de decompositie ten opzichte van de precursor voor niet-gesubstitueerd $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (figuur 4.19).

De laatste ontbindingsstap ($\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$) vindt in elk van de monsters plaats vóór 850°C . Op basis van deze bevindingen kan een thermische behandeling vooropgesteld worden analoog aan deze welke in staat is niet-gesubstitueerde en calciumgesubstitueerde Y-124-stalen te vormen.

4.3.3 Thermische behandeling

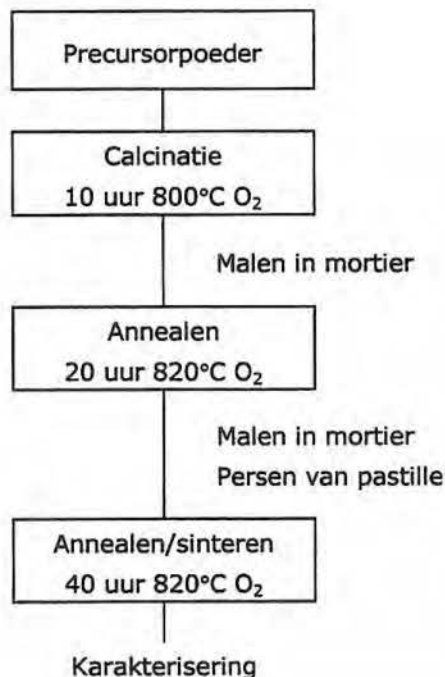


Fig. 4.20 Overzicht van de thermische behandeling van acetaat-tartraat-precursoren voor $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ en $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$.

De thermische behandeling waaraan beide reeksen strontium-gesubstitueerde stalen worden onderworpen, is vrijwel analoog aan deze voor zuiver en voor calciumgesubstitueerd Y-124 (zie schema 4.20).

4.3.4 Bepaling van de positie van Sr in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Een belangrijk objectief in de studie van strontiumgesubstitueerd Y-124 bereid via de acetaat-tartraat sol-gelmethode is het bepalen in welke positie van Y-124 de substitutie gerealiseerd wordt.

Aan de hand van XRD- (paragraaf 4.3.4.1) en SEM- (paragraaf 4.3.4.2) metingen van beide reeksen monsters kan indirect de positie van Sr in Y-124 worden bepaald.

4.3.4.1 X-straaldiffractie

Figuur 4.21 toont de XRD-patronen van de thermisch behandelde monsters uit reeks I bij verschillende substitutiehoeveelheden tussen 0% en 100%.

Het monster zonder Sr bestaat uit monofasisch Y-124.

Bij het introduceren van strontium in plaats van yttrium verschijnen evenwel reeds snel diffracties van onzuiverheidsfasen. Bij 10% Sr(Y)-substitutie worden additionele diffracties waargenomen in de buurt van $2\theta = 29^\circ$ die kunnen toegeschreven worden aan bariumcupraat. De piekintensiteiten van de onzuiverheidsfase nemen toe naarmate meer Y wordt vervangen door Sr ($x = 0.1 - x = 0.4$).

Vanaf 50% Sr(Y) behoren de meest intense XRD-pieken toe aan de onzuiverheidsfasen. Het spectrum van Y-124 is dan niet meer onderscheidbaar.

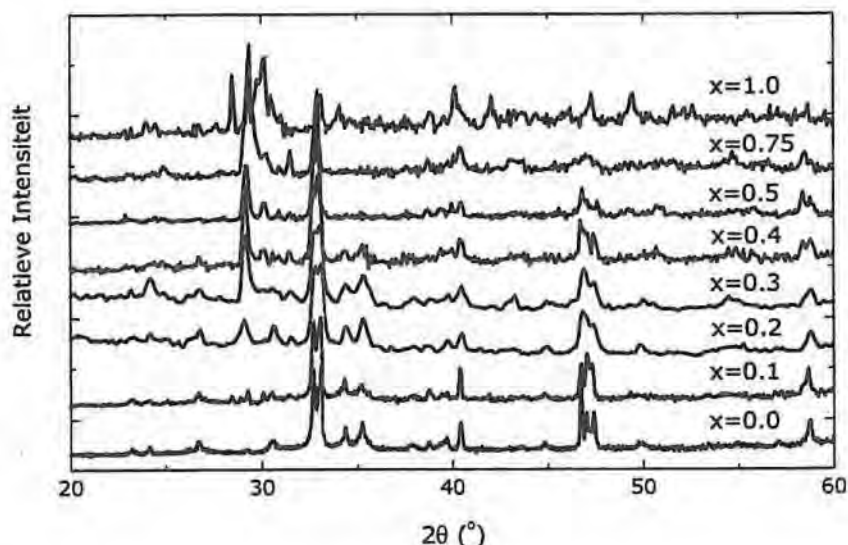
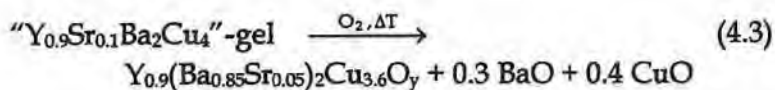


Fig. 4.21 XRD-spectra van thermisch behandelde monsters uit reeks I met samenstelling $Y_{1-x}Sr_xBa_2Cu_4O_y$.

De bekomen resultaten suggereren dat strontium niet de yttriumposities doch wel de bariumposities inneemt tijdens de vorming van de Y-124-fase.

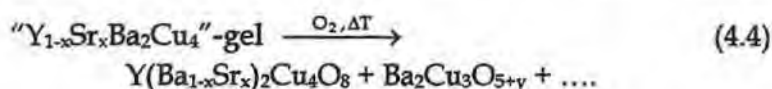
Wanneer uitgegaan wordt van de beginsamenstelling van het monster met 10% Sr(Y), $Y/Sr/Ba/Cu = 0.9/0.1/2/4$, en rekening wordt gehouden met de hierboven geuite veronderstelling, kent het systeem geen juiste stoichiometrische verhouding van de metalen waardoor volgende speculatieve reactieproducten kunnen voorkomen:



Zuiver stoichiometrisch gezien, veroorzaakt de yttriumdeficiëntie een overmaat aan koper- en bariumoxiden die op hun beurt kunnen aanleiding geven tot bariumcupraat.

Toenemende Sr(Y)-substitutie heeft als gevolg dat ook de hoeveelheid bariumcupraatfase moet aangroeien, hetgeen bevestigd wordt door de XRD-metingen.

De vorming van de Y-124-fase tijdens de thermische behandeling van de stalen van reeks I kan schematisch voorgesteld worden als:



In figuur 4.22 worden de XRD-patronen van de stalen uit reeks II $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bij verschillende substitutiehoeveelheden getoond.

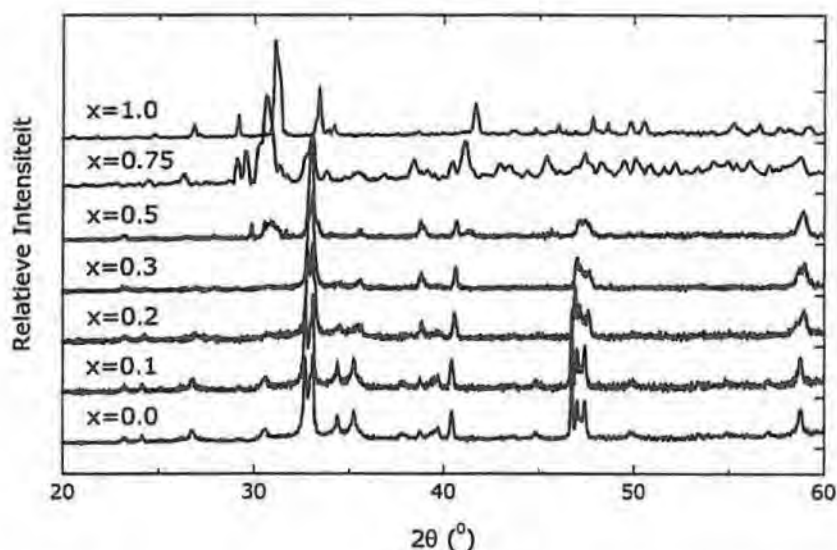


Fig. 4.22 XRD-spectra van thermisch behandelde monsters uit reeks II met samenstelling $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ voor verschillende waarden van x .

In de x-straalesspectra van de monsters met $x = 0.0 - 0.3$ is de meest abundante fase duidelijk Y-124. De aanwezigheid van kleine hoeveelheid CuO-onzuiverheid kan eveneens worden vastgesteld,

(39° 2θ). Duidelijk is evenwel dat stalen waarin barium gesubstitueerd wordt door strontium tot relatief hoge substitutiegraad het spectrum van Y-124 vertonen zonder de dominerende aanwezigheid van diffracties van onzuiverheidsfasen.

Vanaf 50% strontiumsubstitutie worden de onzuiverheidsfasen duidelijk zichtbaar in de spectra. Het XRD-patroon van Y-124 is niet meer onderscheidbaar vanaf 75% Sr(Ba)-substitutie.

Roosterparameters

Het is niet mogelijk de exacte piekposities van al de diffracties te bepalen, omdat vele overlappen met mogelijke onzuiverheidsfasen. Desalniettemin kunnen op basis van enkele geïsoleerde pieken in de spectra met 0% tot 30% Sr(Ba)-substitutie approximatief de roosterparameters berekend worden met het oog op het determineren van een evolutie in functie van de hoeveelheid strontiumsubstitutie. De a- en b-parameters blijven min of meer constant terwijl een systematische daling wordt vastgesteld van de c-as-roosterparameter bij toenemende strontiuminhoud. De geschatte c-as parameters voor de 0%, 10%, 20% en 30% gesubstitueerde monsters zijn respectievelijk 27.23 Å, 27.20 Å, 27.11 Å en 27.06 Å. Dit (weliswaar arbitrair) resultaat voorziet additioneel bewijs dat het Sr^{2+} -ion met zijn kleinere straal ten opzichte van Ba^{2+} in het Y-124-rooster is geïncorporeerd.

4.3.4.2 Rasterelektronenmicroscopie

In paragraaf 4.3.4.1. wordt toegelicht dat zowel voor reeks I als voor reeks II de Y-124-fase wordt gevormd waarbij strontium in de bariumposities incorporeert. In deze paragraaf wordt SEM aangewend om de verdeling van de strontiumatomen alsook het verschijnen van secundaire fasen aan te tonen in de thermisch behandelde pastilles.

Figuur 4.23 (a) toont het BSE-beeld van een gepolijste pastille van het monster 20% Sr(Ba) uit reeks II. Het product is samengesteld uit korrels waarvan de diameter kleiner is dan 1 µm. Aangezien de

helderheid van het monster in het BSE-beeld homogeen is, kan gesteld worden dat de chemische samenstelling van de Y-124-korrels waaruit het specimen bestaat, homogeen is. De microstructuur representeert het monofasisch karakter van het monster [42].

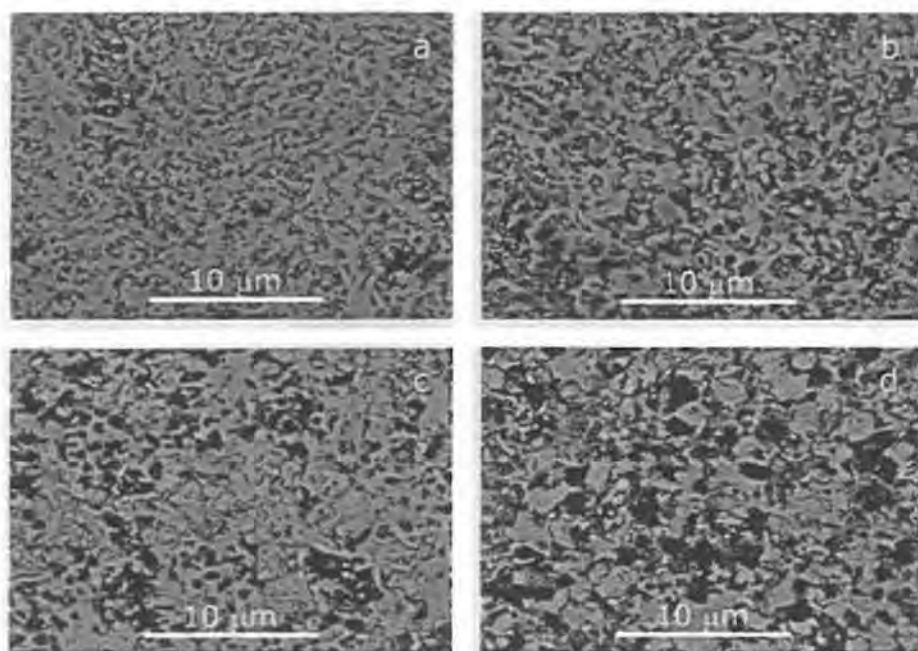


Fig. 4.23 BSE-beelden van strontiumgesubstitueerde thermisch behandelde en vervolgens gepolijste pastilles met samenstelling (a) $Y(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Cu_4O_y$, (b) $Y(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_2Cu_4O_y$, (c) $Y_{0.8}Sr_{0.2}Ba_2Cu_4O_y$, (d) $Y_{0.5}Sr_{0.5}Ba_2Cu_4O_y$.

De elementaire samenstelling, bepaald op verschillende posities alsook over het hele meetgebied van het monster, is homogeen en benadert de samenstelling van de $Y(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Cu_4O_y$ -fase. Geen gebieden kunnen worden vastgesteld waarin één of meerdere metalen geconcentreerd voorkomen of afwezig zijn.

In figuur 4.23 (b) wordt het BSE-beeld van een monster uit reeks II met grotere strontiumhoeveelheid (50% Sr(Ba)) getoond. In vergelijking met het 20% Sr(Ba) monster vertoont deze figuur donkerdere delen, waaruit kan worden opgemaakt dat koperrijke fasen naast de supergeleidende fase voorkomen.

Figuren 4.23 (c) en (d) tonen de 20% en 50% Sr(Y) monsters uit reeks I respectievelijk. Uit de microstructuur van het 20% Sr(Y) monster wordt afgeleid dat meer dan één fase aanwezig is. Op basis van EDX-analyse, kunnen de aanwezige fasen geïdentificeerd worden als Y-124 en $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$. Bij verhogen van de Sr-concentratie in reeks I wordt het monster meer inhomogeen (figuur 4.23 (d)).

De SEM-resultaten stemmen overeen met de XRD-data, en bevestigen dat Sr de Ba-siten in Y-124 prefereert, ongeacht de volgorde van menging of kleine stoichiometrische afwijkingen tijdens de acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelbereiding.

4.3.5 Karakterisering van de eindproducten: invloed van de strontiumsubstitutie op de eigenschappen van Y-124

4.3.5.1 Resistiviteitsmetingen

De temperatuursafhankelijkheid van de resistiviteit wordt in figuur 4.24 weergegeven voor de monsters van reeks I met samenstelling $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x = 0.0-0.3$).

Verrassend, en in tegenstelling tot wat de literatuur hieromtrent vermeldt, neemt de kritische temperatuur toe van 81 K bij 0% substitutie tot 88 K bij ongeveer 20 % substitutie, waarbij de transitiebreedte 13-16 K bedraagt. Daar in de literatuur wordt vermeld dat de T_c nagenoeg constant blijft bij Sr-substitutie in Y-124, is het des te belangrijker om éénduidig aan te tonen dat het de gesubstitueerde Y-124-structuur is die de supergeleidende overgang vertoont bij de verhoogde temperatuur.

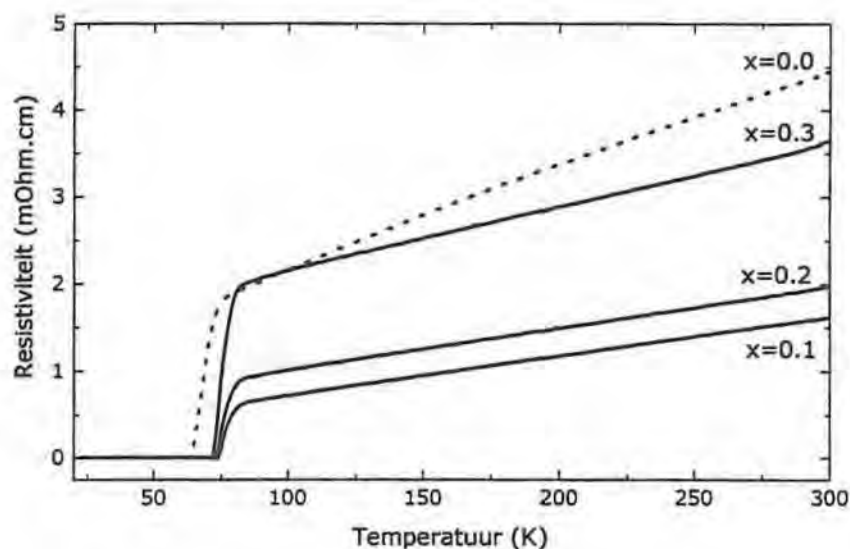


Fig. 4.24 Vierpuntsresistiviteitsmetingen ter evaluatie van de kritische temperatuur van strontiumgesubstitueerde Y-124-pastilles.

Bij meer dan 30% Sr(Ba)-substitutie neemt de resistiviteit bij kamertemperatuur toe en wordt de supergeleidende overgang breder, wellicht omwille van het toenemende aandeel onzuiverheidsfasen in het monster. Desalniettemin blijven de Sr(Ba)-gesubstitueerde Y-124-monsters supergeleidend tot 50% substitutie. Vanaf >50% Sr(Ba)-substitutie vertonen de stalen halfgeleidergedrag. De stalen van synthesesreeks I vertonen gelijkaardige trends in het resistiviteitsgedrag, hierbij bevestigend dat ook bij een samenstelling $Y_{1-x}Sr_xBa_2Cu_4O_y$ de Sr-atomen de Ba-posities bezetten.

In figuur 4.25 wordt voor het 20% Sr(Ba) staal aangetoond dat maar één supergeleidende overgang wordt geregistreerd, daar slechts één maximum wordt waargenomen in de eerste afgeleide van de resistiviteit naar de temperatuur.

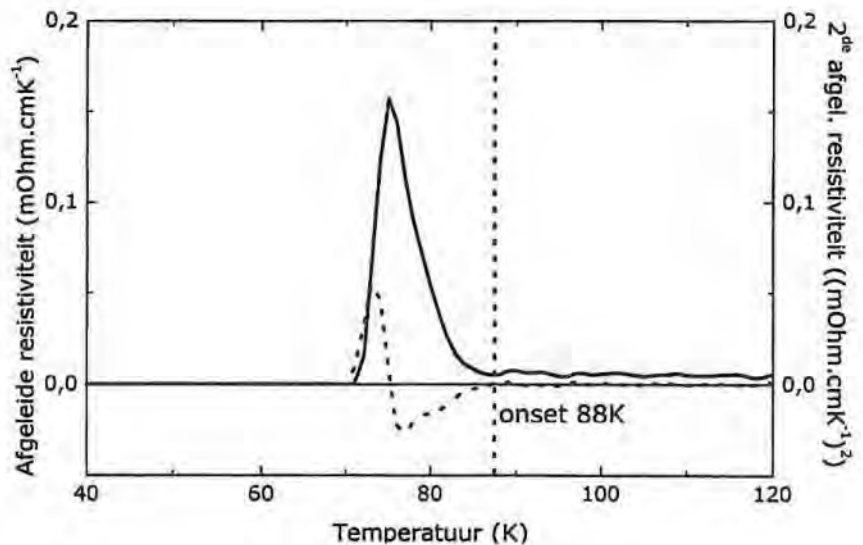


Fig.4.25 Eerste en tweede afgeleide van de resistiviteit naar de temperatuur voor het thermisch behandelde monster met samenstelling $Y(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Cu_4O_y$.

4.3.5.2 X-straaldiffractie

Figuur 4.26 toont het XRD-patroon van het 20%Sr(Ba)-monster opgenomen bij lage 2θ -hoeken.

De (002)-diffractie van de Y-124 fase komt voor bij $6.6^\circ 2\theta$ en is zeer goed onderscheidbaar terwijl op de posities waar Y-123- of Y-247-diffracties worden verwacht, geen diffractie-intensiteit wordt waargenomen. (De (001)-diffracties van de orthorhombische en de tetragonale Y-123-fasen zijn gesitueerd bij respectievelijk $7.4^\circ 2\theta$ en $7.6^\circ 2\theta$ terwijl de (004)-diffractie van Y-247 zich bevindt bij $7.0^\circ 2\theta$ [10, 43, 44]).

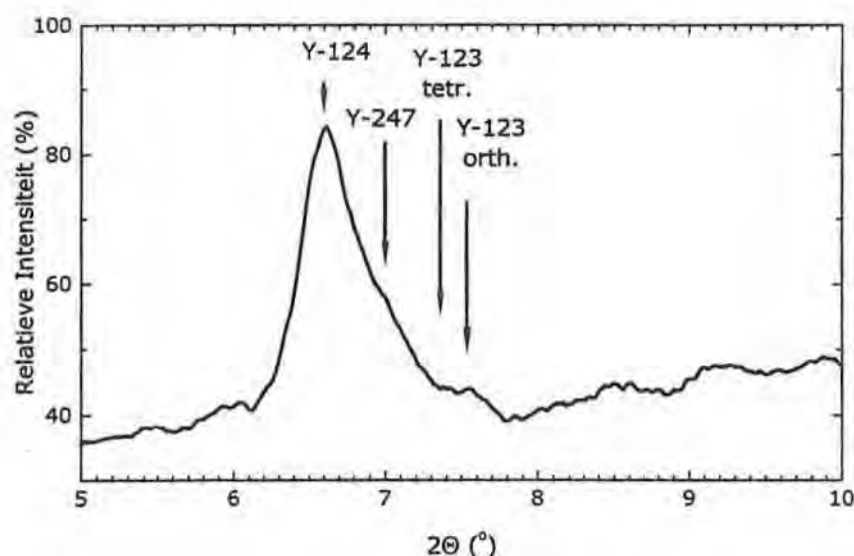


Fig. 4.26 XRD-spectrum bij lage hoeken 2θ . De (00l)-diffracties van de perovskietfasen Y-123 orth., Y-123 tetr., Y-247 en Y-124 zijn aangeduid. De fase aanwezig in het monster is duidelijk Y-124. Om voldoende signaal-ruis-verhouding te realiseren wordt bij elke 2θ -stap van 0.02° gedurende 30 sec geteld.

4.3.5.3 TGA-metingen

De monsters uit reeks II worden onderworpen aan TGA-metingen teneinde de thermische stabiliteit te bepalen en de vorming van een gesubstitueerde Y-124-structuur te bevestigen. In figuur 4.27 zijn de thermogrammen van niet-gesubstitueerd $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en van $\text{Y}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ uitgezet. Uit vergelijking van beide profielen blijkt duidelijk dat de voornaamste bijdrage in het Sr-gesubstitueerd monster bestaat uit Y-124-fase, daar massaverlies boven 850°C wordt vastgesteld terwijl het massaverlies beneden 850°C miniem is en wellicht kan toegeschreven worden aan de aanwezigheid van kleine hoeveelheden onzuiverheidsfase [38, 45].

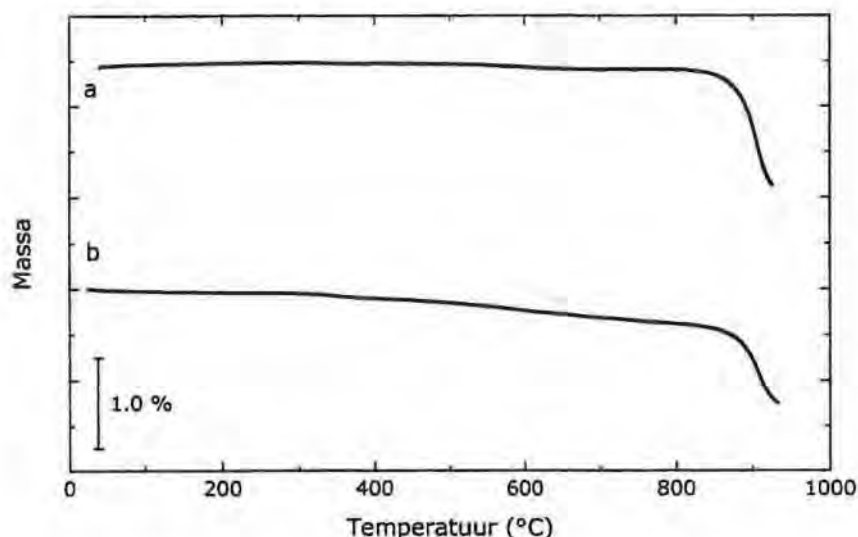


Fig. 4.27 TGA-profielen van (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en (b) $\text{Y}(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ter illustratie van de thermische stabiliteit. Opwarming onder hoge resolutie aan maximaal $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en in $50\text{ml}/\text{min}$ zuurstof.

4.3.6 Bespreking en besluit

De acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode

De acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode is een geschikte en eenvoudige manier om homogene precursoren met samenstelling $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (reeks I) zowel als $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (reeks II) te bereiden waarin de metalen homogeen verdeeld zijn over het geheel van de gel.

Positie van Sr

Er wordt aangetoond dat tijdens de thermische behandeling van beide reeksen gesubstitueerde precursoren een Y-124-structuur wordt gevormd waarin de Sr-atomen de Ba-posities substitueren. In de monsters van reeks I met samenstelling $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ worden

daarom reeds bij kleine substitutiehoeveelheden aanzienlijke hoeveelheden onzuiverheidsfasen waargenomen.

Toename van de T_c bij Sr-substitutie

De resistiviteitsmetingen tonen ondubbelzinnig aan dat de kritische temperatuur van $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$ toeneemt waarbij voor de onderzochte stalen de T_c maximaal is bij 20% Sr(Ba)-substitutie, in monsters bereid via de acetaat-tartraat sol-gelmethode.

Uit onderstaande redenering volgt dat de verhoogde T_c enkel aan de Sr-gesubstitueerde Y-124-fase kan worden toegeschreven:

XRD, SEM en TGA tonen aan dat er een overwegende hoeveelheid van Y-124-fase aanwezig is in de producten waarbij Sr in de bariumposities geïncorporeerd is. De supergeleidende transitie van deze gesubstitueerde Y-124-fase dient bijgevolg zichtbaar te zijn in de resistiviteitscurve. Vermits de resistiviteitsmetingen (20% Sr(Ba) staal, figuur 4.25) slechts één supergeleidende overgang vertonen, kan de waargenomen verhoogde T_c enkel het gevolg zijn van de strontiumgesubstitueerde Y-124-fase.

Er wordt niet verwacht dat vervangen van Ba^{2+} -ionen door Sr^{2+} -ionen veranderingen in de zuurstofstoichiometrie of in de kopervalentie met zich meebrengt. De toename van de transitietemperatuur kan zodoende niet zondermeer verklaard worden door een verhoogde gatenconcentratie in de CuO_2 -vlakken, zoals wordt voorgesteld in de supergeleidende systemen $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ [19], $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ [46], of $(Pb_{0.5}Hg_{0.5})Sr_2(Ca_{1-x}Y_x)Cu_2O_{7.5}$ [47], waarin substitutie van driewaardig geladen kationen (La^{3+} , Y^{3+}) door lager-valente kationen (Sr^{2+} , Ca^{2+}) plaatsgrijpt.

De verbetering van de T_c door strontiumsubstitutie zou kunnen toegeschreven worden aan structurele veranderingen, zoals de Cu-O-bindingslengte of de Cu-Cu-afstand [48]. Het is daarom aangewezen om de structurele veranderingen als gevolg van Sr-substitutie systematisch te bestuderen, waarbij onderzocht kan worden of een

positieve ladingstransfer (gaten) naar de CuO_2 -lagen [49] wordt bevorderd.

4.4 Substitutie van Cu door Co en substitutie van Cu door Ni: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$ en $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{O}_y$

4.4.1 Inleiding: Literatuur

Algemeen wordt aangenomen dat supergeleiding in de cupraat-supergeleiders zich afspeelt in de CuO_2 -vlakken doch in sterke mate beïnvloed wordt door de CuO_x -ketens. Men kan daarom verwachten dat substitutie in één van de koperposities (Cu(1) in de CuO_x -ketens of Cu(2) in de CuO_2 -vlakken) belangrijke gevolgen zal teweegbrengen voor de supergeleidende eigenschappen. Uit de systematische studie van de invloed die substitutie van koper heeft op de materiaaleigenschappen kan meer informatie bekomen worden over de aard van hoge-temperatuur-supergeleiding. Bovendien kan vergelijking van de effecten van substitutie in Y-123 en Y-124, die enkel verschillen inzake het aantal lagen met CuO_x -ketens, interessante gegevens aan het licht brengen over de rol van deze CuO_x -ketens in supergeleiding.

Over substituties in de koperposities van Y-123 werd reeds een aanzienlijk aantal studies in de literatuur gepubliceerd. De aandacht gaat vaak uit naar Fe^{3+} [50 - 61], Co^{3+} [50, 51, 53 - 55, 57 - 59, 61 - 65], Ni^{2+} [50, 51, 57, 58, 61, 66], Zn^{2+} [50, 51, 54, 56 - 58, 60, 61, 67 - 69], Ga^{3+} [50, 69] en Al^{3+} [51, 57, 58, 63].

Verschillende, doch duidelijk minder, studies werden gepubliceerd aangaande substitutie in de koperposities van Y-124 door ondermeer Fe^{3+} [9, 56, 57, 59, 61, 70 - 75], Zn^{2+} [56, 58, 61, 76], Co^{3+} [9, 57, 59, 61, 73, 77], Ni^{2+} [9, 57 - 59, 61, 73, 77] en Ga^{3+} [61, 76].

Tabel 4.5 Substituenten voor koper in YBaCuO supergeleiders en hun substitutieposities volgens literatuurgegevens (M = Magnetisch, nM = Niet magnetisch)

Substituent			Positie in Y-124	Positie in Y-123
Cu ²⁺	3d ⁹	M		
Fe ³⁺	3d ⁵	M	Cu(1) / Cu(2)	Cu(1) / Cu(2)
Co ³⁺	3d ⁶	M	Cu(1)	Cu(1)
Ni ²⁺	3d ⁸	M	Cu(2)	Cu(2) / Cu(1)
Zn ²⁺	3d ¹⁰	nM	Cu(2)	Cu(2)
Ga ³⁺	3d ¹⁰	nM	Cu(1)	Cu(1)
Al ³⁺	2s ² 2p ⁶	nM	Cu(2)	Cu(1)

Uit een vergelijking van hoger-gerefereerde gepubliceerde resultaten aangaande substitutie in de koperposities van YBaCuO supergeleiders resulteren een aantal algemene vaststellingen:

- (i) Elke substitutie van koper heeft een daling van de kritische temperatuur als gevolg en dit aan een veel sneller tempo dan bij substituties in Y- of in Ba-posities. Globaal kan gesteld worden dat de kritische temperatuur als gevolg van kopersubstitutie in Y-124 vier keer sneller daalt dan in Y-123 (misschien omdat in Y-123 de variabele zuurstofinhoud van de ketens de doping kan opvangen) en dat substitutie in de vlakken drastischere gevolgen heeft dan in de ketens. Bovendien is geen directe relatie waarneembaar tussen het al dan niet magnetisch zijn van het dopant-ion en de reductie in T_c [50, 78]. Zowel bij magnetische als bij niet-magnetische dopanten daalt de kritische temperatuur en dit in Y-123 nog het meest effectief bij het niet-magnetische Zn²⁺-ion. Zodoende kan besloten worden dat de zogenaamde magnetische-paarbreukeffecten minder belang hebben in cupraatsupergeleiders [66] dan in de conventionele BCS-supergeleiders. Bridges et al. [53] schrijven de T_c -suppressie toe

aan structurele wanorde die geïnduceerd wordt door substitutie (van Fe^{3+} en Co^{3+}) in de koperposities.

- (ii) Er bestaat onenigheid in de verschillende publicaties inzake de positie waarin de substituenten plaatsnemen. Toch komen algemeen volgende trends voor:

De meeste auteurs besluiten dat divalente metaalionen Ni^{2+} en Zn^{2+} terechtkomen in $\text{Cu}(2)$ posities van de CuO_2 -vlakken [79] waarbij de orthorhombische structuur van zowel Y-123 als Y-124 kan behouden blijven.

De positie van trivalente ionen is minder duidelijk: Bepaalde studies besluiten dat Fe^{3+} , Ga^{3+} en Co^{3+} in de dubbele ketens van Y-124 incorporeren waardoor de orthorhombiciteit daalt en volgens sommige auteurs zelfs een structureel tetragonale fase gevormd wordt. Anderzijds wordt ook melding gemaakt van de vorming van enkele-keten-bevattende Y-123- of Y-247-fasen bij substitutie in Y-124, zodat dan incorporatie in dubbele ketens minder waarschijnlijk is. Van het trivalente Al^{3+} werd aangetoond [79] dat het in de vlakken terechtkomt bij Y-124 en in de ketens bij Y-123. Trivalente substituenten in Y-123 nemen volgens de meeste auteurs de $\text{Cu}(1)$ -posities van de ketens in en geven hierdoor aanleiding tot een orthorhombisch-tetragonale fasetransitie, terwijl de zuurstofinhoud toeneemt.

- (iii) Niettegenstaande hierboven (ii) een algemene trend beschreven wordt, is de plaats van de substitutie niet altijd éénduidig en lijkt ze te variëren naargelang de bereidingsmethode en de concentratie van het substituent [80]. Ook de invloed van substitutie op de structurele en supergeleidende eigenschappen wordt door verschillende groepen [75, 81] anders weergegeven. Dit verschil is waarschijnlijk het gevolg van de verschillende manieren waarop de stalen bereid worden. Opmerkelijk is dat in zowat alle gepubliceerde studies de eigenschappen van gesubstitueerde YBaCuO -materialen besproken worden die

bereid werden volgens vastefasemethoden, hetzij bij hoge druk, hetzij na toevoegen van een katalysator. In 1995 publiceerden M. Karppinen et al. [75] voor het eerst de eigenschappen van met Fe^{3+} gesubstitueerde Y-124-materialen bereid via de acetaat-tartraat sol-gelmethode. Ze stelden vast dat Fe^{3+} de Cu(2)-posities inneemt in tegenstelling tot verschillende andere groepen die het Fe^{3+} terugvinden in de Cu(1)-locaties bij stalen gesynthetiseerd volgens de vastefasemethode.

Uit het voorgaande blijkt dat de invloed van substitutie in de koperposities van YBaCuO supergeleiders niet volledig kan begrepen worden, mede omdat contradictorische resultaten worden gepubliceerd. Slechts één studie kon gevonden worden waarin substitutie-effecten worden nagegaan in Y-124-stalen bereid volgens een chemische synthesesmethode, waaruit bovendien conclusies volgen die verschillend zijn van deze bij stalen bereid volgens vastefasemethoden.

We zijn de mening toegedaan dat om op een systematische manier de invloed van substitutie op de eigenschappen van Y-123 en Y-124 te bestuderen, het in de eerste plaats nodig is een reproduceerbare synthesesmethode te gebruiken om de monsters te bereiden vertrekkend van een homogene precursor waarin het substituerend ion op moleculaire schaal verdeeld is.

In deze paragraaf zullen de resultaten uiteengezet worden van experimenten waarbij koper enerzijds wordt vervangen door Co en anderzijds door Ni in monsters bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode. De eigenschappen worden vergeleken met in de literatuur beschreven effecten van Co- en Ni-substitutie.

4.4.2 Synthese en karakterisering van de precursoren

4.4.2.1 Synthese van de precursoren

De bereiding van de precursoren gebeurt volgens de acetaat-tartraatmethode toegelicht in hoofdstuk 3 (paragraaf 3.3.2) en wordt geschetst in schema 4.27. De gebruikte hoeveelheden en de werkwijze zijn dezelfde als deze in de bereiding van niet-gesubstitueerd $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Samen met het koperacetaat wordt aan de precursoroplossing een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid kobaltacetaat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, p.a.) of nikkelaacetaat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Acros, p.a.) toegevoegd. De samenstelling van de precursoren die op deze manier bereid worden, is weergegeven in tabel 4.6.

Tabel 4.6 Samenstelling van precursoren voor kopergesubstitueerd Y-124, bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode.

Staal	Samenstelling				
	Y	Ba	Cu	Co	Ni
1% Co	1	2	4 * 0.99	4 * 0.01	-
3% Co	1	2	4 * 0.97	4 * 0.03	-
4% Co	1	2	4 * 0.96	4 * 0.04	-
5% Co	1	2	4 * 0.95	4 * 0.05	-
6% Co	1	2	4 * 0.94	4 * 0.06	-
1% Ni	1	2	4 * 0.99	-	4 * 0.01
2% Ni	1	2	4 * 0.98	-	4 * 0.02
3% Ni	1	2	4 * 0.97	-	4 * 0.03
4% Ni	1	2	4 * 0.96	-	4 * 0.04
5% Ni	1	2	4 * 0.95	-	4 * 0.05

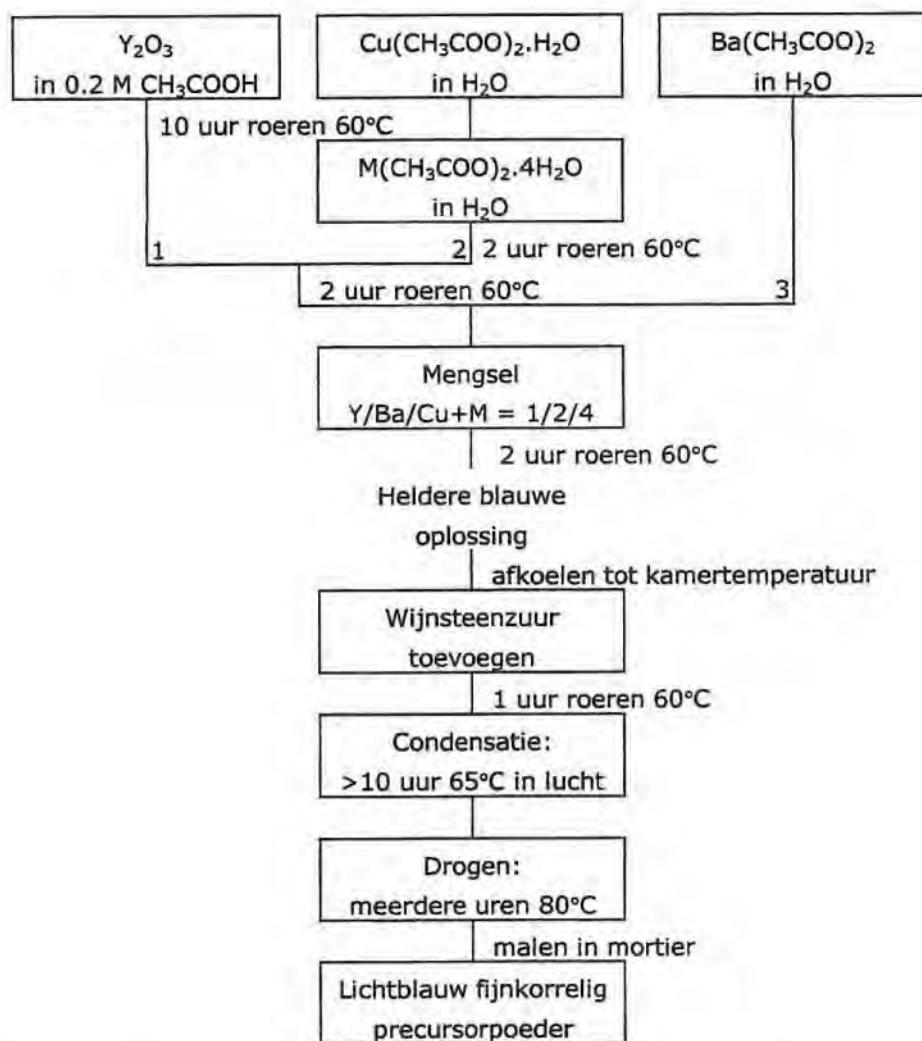


Fig. 4.27 Schema van de watergebaseerde sol-gelbereiding van precursoren voor $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_y$ ($M = \text{Co}$ of Ni) op basis van metaalacetaten en wijnsteenzuur.

4.4.2.2 Karakterisering van de precursoren

Controle van de elementaire samenstelling via ICP-AES

Er wordt aangetoond dat mits correct afwegen van de acetaten, de samenstelling van de precursor reproduceerbaar is en bovendien gelijk aan deze van het eindproduct.

Thermische ontbinding van de precursoren

Voor de studie van het ontbindingsgedrag van de precursoren zijn de hoeveelheden van het substituerend element te klein om substantiële verschillen te kunnen waarnemen. Verwacht wordt dat de substitutie weinig effect heeft op de ontbinding van de acetaat-tartraat-precursoren.

Rasterelektronenmicroscopie

De resultaten van rasterelektronenmicroscopische karakterisering van de gesubstitueerde precursoren zijn analoog aan deze van de precursor voor zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (fig. 3.9). Een monolitische gel wordt gevormd waarin geen gebieden kunnen gevonden worden waar EDX-metingen een grotere concentratie aan kobalt of nikkel aantonen. Bijgevolg wordt besloten dat via de acetaat-tartraat-methode een homogene precursor bereid kan worden waarin alle metalen op moleculaire schaal gemengd zijn.

4.4.3 Thermische behandeling

De gesubstitueerde acetaat-tartraatprecursoren worden alle onderworpen aan dezelfde thermische behandeling (figuur 4.28) in zuurstof gedurende totaal 50 uur bij 820°C . Na 30 uur worden van een gedeelte van het poeder pastilles geperst teneinde een gesinterd monster te bekomen voor vierpuntsresistiviteitsmetingen.

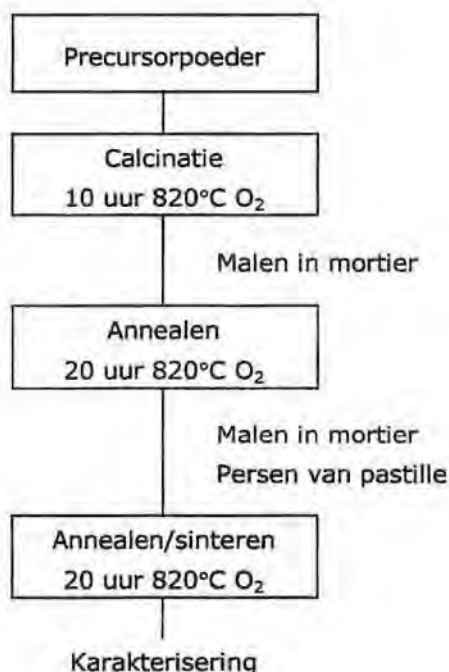


Fig. 4.28 Overzicht van de thermische behandeling van acetaat-tartraatprecursoren voor $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$ en $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$.

4.4.4 Karakterisering van de eindproducten: invloed van de kobalt- en nikkelsubstitutie op de eigenschappen van Y-124

De invloed van de substitutie op de thermisch behandelde pastilles en poeders wordt experimenteel onderzocht via vierpunts-resistiviteitsmetingen (4.4.4.1), x-straaldiffractie (4.4.4.2), raster-elektronenmicroscopie (4.4.4.3) en thermogravimetrische analyse (4.4.4.4). Nadat van elk van deze technieken de experimentele resultaten worden weergegeven, zal de invloed van substitutie in de koperpositie van Y-124 worden besproken in paragraaf 4.4.5.

4.4.4.1 Resistiviteitsmetingen

Substitutie van koper door nikkel

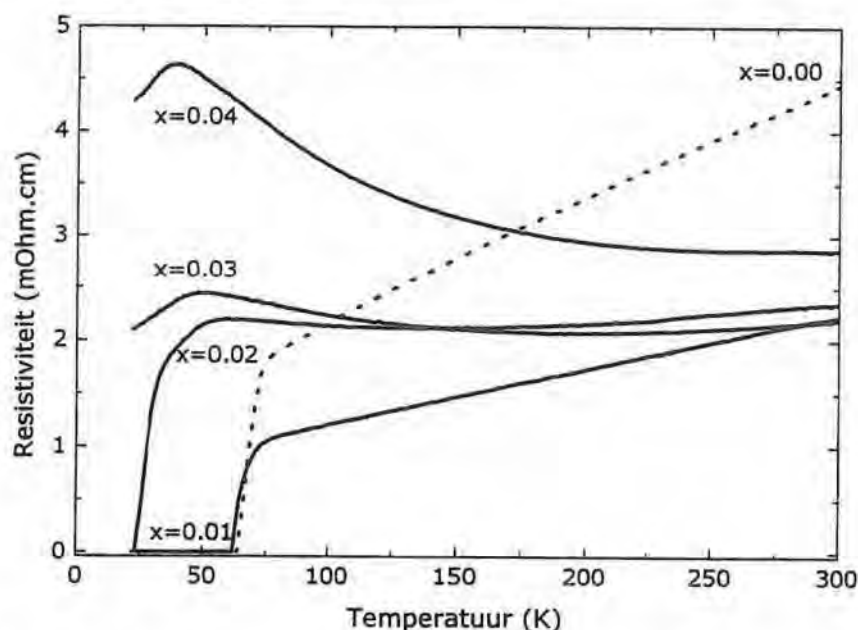


Fig. 4.29 Vierpuntsresistiviteitsmetingen op gesinterde pastilles met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{O}_y$. De stippellijn geeft het gedrag van niet-gesubstitueerd $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ weer.

De substitutie van koper door nikkel blijkt geen sterk effect te hebben op de resistiviteit bij kamertemperatuur (figuur 4.29). Deze blijft van de grootteorde van enkele mOhm.cm, zoals in het niet-gesubsittueerd Y-124-monster.

De kritische temperatuur daalt zeer drastisch en reeds vanaf 3% substitutie zijn de stalen niet meer supergeleidend. De helling van de resistiviteit als functie van de temperatuur vlakt af bij toenemende substitutie. Vanaf 3% à 4% Ni wordt een verandering van metallisch naar halfgeleider niet-supergeleidend gedrag geobserveerd.

Niettegenstaande Kodama et al. [82] supergeleiding blijven waarnemen tot 10% substitutie in stalen bereid bij hoge druk, zijn onze experimentele waarnemingen in overeenstemming met hetgeen door Lal [61] en Verma [77] wordt beschreven voor stalen bereid via de vastefasemethode. Laatstgenoemde blijft supergeleiding waarnemen tot 4% substitutie, bij benadering overeenkomend met de T_c -daling van 22K per % substitutie die door Lal wordt geobserveerd. De resultaten van Verma tonen een toename van de resistiviteit bij kamertemperatuur. De overgang van metallisch naar halfgeleidend niet-supergeleidend gedrag wordt tevens beschreven in de literatuur [61, 77].

Substitutie van koper door kobalt

Het gedrag van de resistiviteit in functie van de temperatuur bij Y-124-stalen, gesubstitueerd met kobalt, wordt getoond in figuur 4.30. De kritische temperatuur daalt erg snel bij toenemende substitutie door kobalt, doch in mindere mate dan bij nikkel-substitutie. Immers, de producten blijven supergeleiding vertonen tot en met 5% kobaltsubstitutie. Het monster met 6% Co-substitutie is niet supergeleidend doch vertoont halfgeleider gedrag tussen 300 K en ongeveer 50 K. Een tweede opmerkelijk verschil is dat de resistiviteit bij kamertemperatuur toeneemt van 3 mOhm.cm bij 0% substitutie tot ongeveer 25 mOhm.cm bij 6% Co.

Deze resultaten kunnen vergeleken worden met de bevindingen van Verma [77] die eveneens een stijging van de resistiviteit bij kamertemperatuur alsook, vergeleken met Ni-substitutie, een minder snelle daling van de kritische temperatuur tonen. Evenwel wordt door Verma reeds bij 3% kobaltsubstitutie geen supergeleiding meer waargenomen. De toename van de resistiviteit bij hogere substitutie-percentages wordt in de literatuur bevestigd door Miyatake et al. [58].

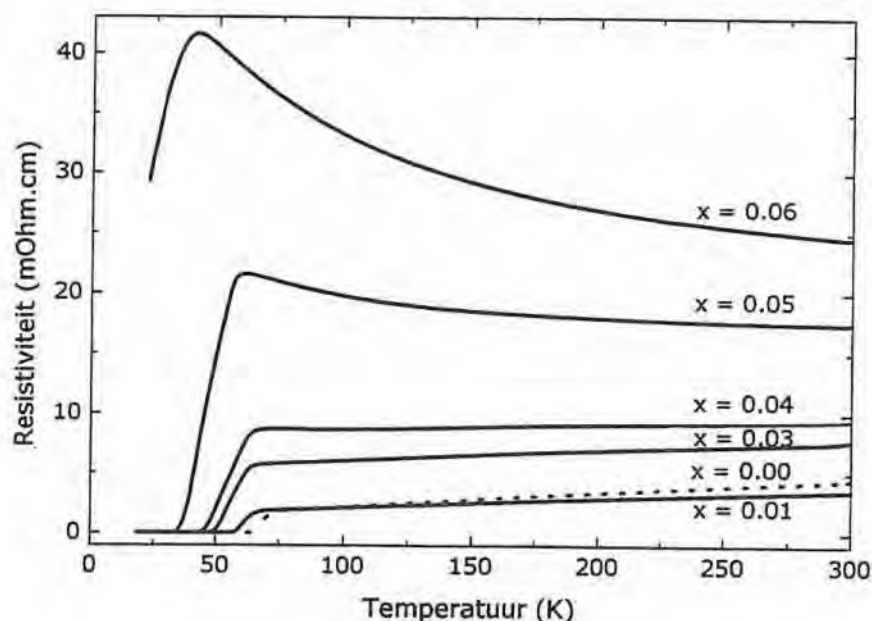


Fig. 4.30 Vierpuntsresistiviteitsmetingen op gesinterde pastilles met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$.

De waargenomen resistiviteitskarakteristieken van Y-124 bij substitutie van koper door enerzijds kobalt en anderzijds nikkel komen - op kleine verschillen na - overeen met in de literatuur gepubliceerde waarnemingen. De lichte verschillen kunnen wellicht toegeschreven worden aan de verschillende synthesesmethode die in dit werk wordt toegepast.

4.4.4.2 X-straaldiffractie

Substitutie van koper door nikkel

In figuur 4.31 worden de XRD-patronen getoond van de met nikkel gesubstitueerde Y-124-monsters.

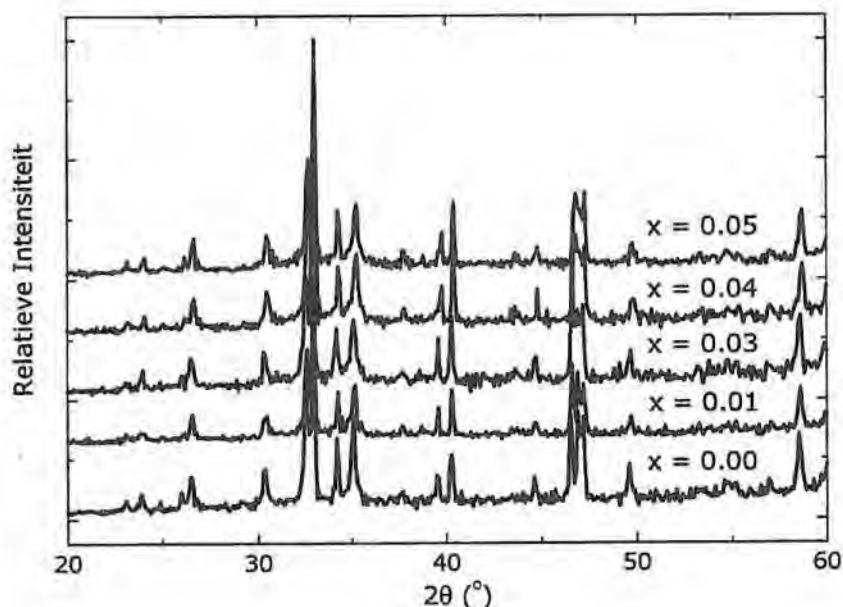


Fig. 4.31 XRD-spectra van met nikkel gesubstitueerde Y-124-monsters met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{O}_y$.

Uit de figuur blijkt duidelijk dat de Y-124-structuur niet verandert onder invloed van nikkelsubstitutie. Alle diffracties van de orthorhombische Y-124-fase blijven zichtbaar, zelfs bij monsters die geen supergeleiding meer vertonen. De diffracties (113) en (108), bij 2θ -waarden van respectievelijk 34.4° en 35.8° , eigen aan de orthorhombische Y-124-fase, blijven zich duidelijk manifesteren in de spectra. Tevens is de opsplitsing van de diffracties (0014), (020) en (200) bij $2\theta \cong 47^\circ$ en van (017) en (111) bij $2\theta \cong 33^\circ$ in al de gesubstitueerde stalen duidelijk, hetgeen een indicatie is voor de orthorhombische Y-124-fase.

De bevindingen stemmen overeen met in de literatuur gepubliceerde XRD-metingen, waar geen defecten in de Y-124-structuur worden waargenomen tot 10% Ni-substitutie. Er kan besloten worden dat

substitutie van koper door nikkel geen veranderingen teweegbrengt in de orthorhombische structuur van de Y-124-fase.

Substitutie van koper door kobalt

De XRD-patronen van de met kobalt gesubstitueerde stalen vertonen duidelijk veranderingen bij toenemende substitutie (figuur 4.32):

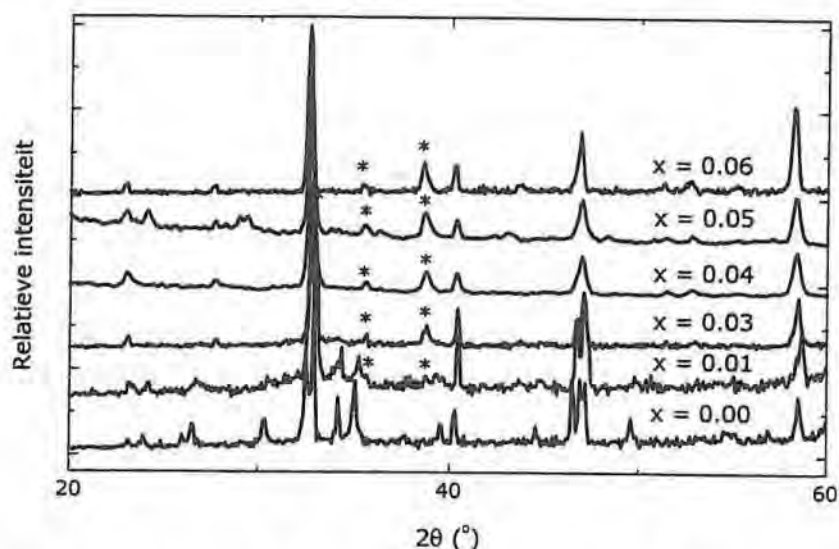


Fig. 4.32 XRD-spectra van met kobalt gesubstitueerde Y-124-monsters met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$. De plaatsen waar de meest intense diffracties van de CuO-fase voorkomen zijn aangeduid met *.

Het Y-124-spectrum blijft zichtbaar bij 1% kobaltsubstitutie. Reeds bij 3% substitutie verdwijnen bepaalde typische kenmerken van het x-straalspectrum van de orthorhombische Y-124-fase: De intensiteit van de (108)- en (113)-diffracties neemt sterk af en bovendien verdwijnt de opsplitsing tussen de diffracties (200), (020) en (0014) alsook tussen (017) en (111). Het spectrum dat geregistreerd wordt bij hogere kobaltconcentraties vertoont gelijkenissen met het diffractie-

patroon van verwante perovskietfasen zoals Y-123 of Y-247 (fig. 3.19), doch typische kenmerken (bijvoorbeeld de opsplitsing in twee pieken van de diffractie bij $2\theta \approx 33^\circ$) zijn eveneens afwezig. De intensiteit van CuO-diffracties neemt echter licht toe bij toenemende substitutie, waardoor het vermoeden dat Y-124 opsplitst in Y-123 hetzij Y-247 en CuO, versterkt wordt.

Gelijkaardige bevindingen worden gepubliceerd door Yanagisawa [57] en Verma [77] voor kobaltgesubstitueerde Y-124-stalen en worden tevens waargenomen in de x-straalectra bij substitutie van koper door Fe^{3+} [56, 73].

4.4.4.3 Rasterelektronenmicroscopie

Substitutie van koper door nikkel

Figuur 4.33 toont het typisch BSE-beeld van een thermisch behandelde en vervolgens gepolijste pastille van met nikkel gesubstitueerd Y-124. De stalen met de verschillende nikkel-concentraties vertonen alle dezelfde kenmerken.

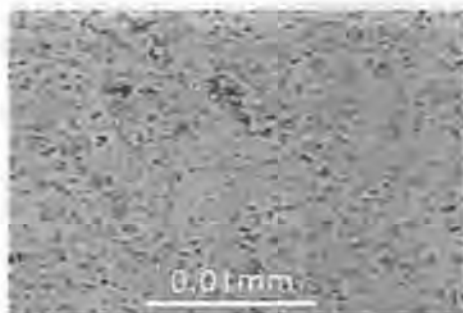


Fig. 4.33 BSE-beeld van een thermisch behandelde gepolijste pastille met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04})_4\text{O}_y$.

Geen morfologische noch samenstellingsverschillen worden waargenomen tussen de stalen die supergeleiding vertonen en deze die niet supergeleidend zijn.

De donkerder grijze vlekken resulteren niet uit variaties in de elementaire samenstelling doch uit topografische oneffenheden als gevolg van de porositeit van de pastille, zoals blijkt op basis van vergelijking met het SE-beeld. De bulk van het materiaal is monofasisch en heeft, zoals aangetoond wordt door de egale grijze kleur in het BSE-beeld alsook door EDX-metingen, een homogene elementaire samenstelling. Het subtiele verschil in de koperstoichiometrie als gevolg van nikkelsubstitutie is niet duidelijk detecteerbaar via EDX-analyse.

Substitutie van koper door kobalt

De morfologie van de Y-124-stalen die met kobalt gesubstitueerd werden, wijkt systematisch af van deze van zuiver Y-124 naarmate meer koper vervangen wordt door kobalt. De belangrijkste verandering die wordt waargenomen, is de toename van donkere gladde structuren in het BSE-beeld die, op basis van EDX-metingen, kunnen toegeschreven worden aan CuO. Verder blijkt ook een verschil op te treden in de dichtheid van de pakking van de korrels. Er worden bij toenemende kobaltsubstitutie poreuzere structuren gevormd in vergelijking met het zuivere Y-124-monster. De oorzaak alsook de gevolgen hiervan kunnen niet eenduidig bepaald worden.

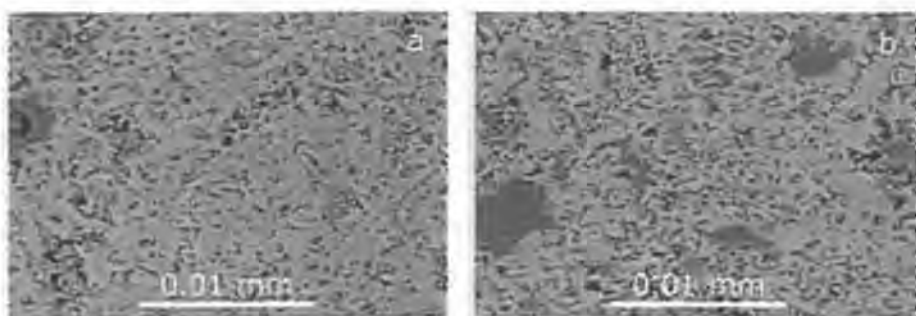


Fig. 4.34 BSE-beelden van een thermisch behandelde gepolijste pastille met samenstelling (a) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Co}_{0.01})_4\text{O}_y$ en (b) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Co}_{0.04})_4\text{O}_y$.

4.4.4.4 TGA-metingen

Substitutie van koper door nikkel

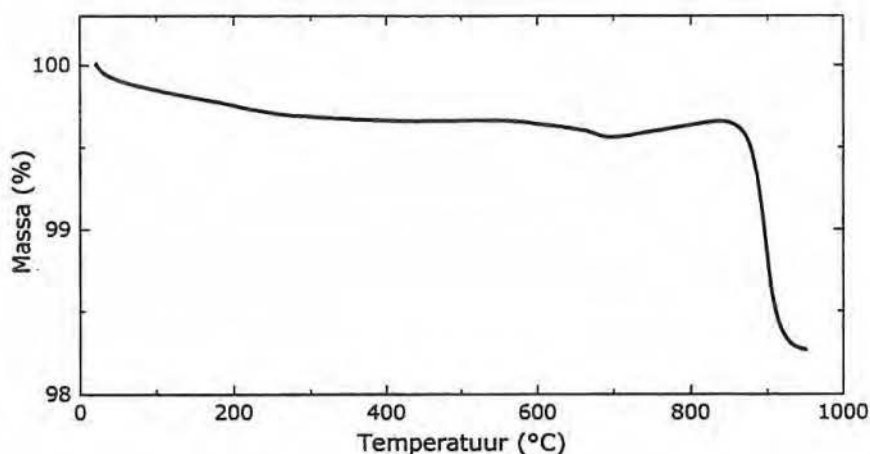


Fig. 4.35 TGA-profiel van het thermisch behandelde staal met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})_4\text{O}_y$. Opname aan 5 °C/min in 50ml/min zuurstof.

In paragraaf 4.4.4.2. werd aangetoond via XRD-metingen dat de substitutie van koper door nikkel in Y-124 geen veranderingen teweegbrengt in de orthorhombische kristalstructuur van de fase. TGA-metingen in oxiderende omstandigheden bevestigen ondubbelzinnig het behoud van de Y-124-fase alsook haar zuurstofstabiliteit. Immers, slechts boven 850°C wordt substantieel massaverlies waargenomen, zoals getoond wordt in figuur 4.35.

Substitutie van koper door kobalt

De XRD-metingen van kobalt gesubstitueerde Y-124-stalen tonen aan dat de Y-124-structuur verstoord wordt bij toenemende substitutie. Op basis van de XRD-spectra alsook SEM-metingen, waarin eveneens

toenemende hoeveelheden CuO worden vastgesteld, wordt vermoed dat Y-123- of Y-247-achtige structuren gevormd worden.

Eerder werd bewezen (paragraaf 4.2.4) dat thermogravimetrische analyse duidelijk onderscheid kan aantonen tussen Y-123, Y-247 en Y-124, op basis van hun verschil in zuurstofstabiliteit.

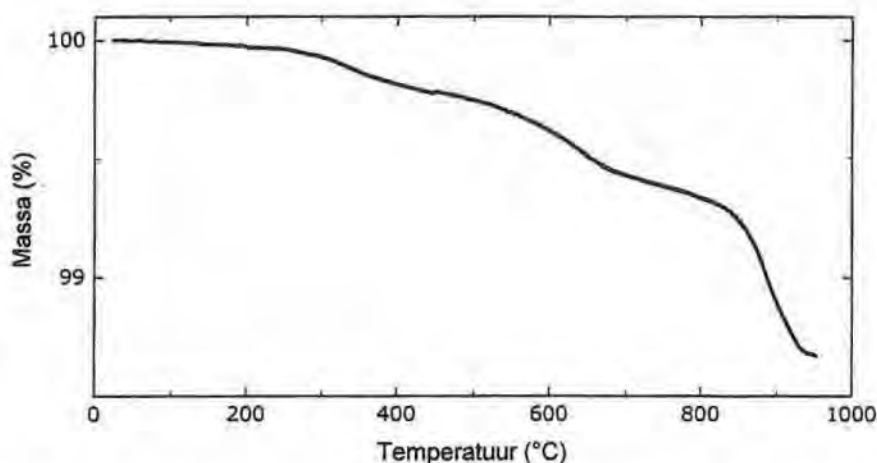


Fig. 4.36 TGA-profiel van het thermisch behandelde monster met samenstelling $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_4\text{O}_y$. Opname aan 5 °C/min in 50 ml/min zuurstof.

Uit het TGA-profiel (figuur 4.36) kan afgeleid worden dat het incorporeren van kobalt in Y-124 de zuurstofinhoud destabiliseert. Reeds vanaf kamertemperatuur neemt de massa van de stalen af als gevolg van zuurstofverlies. Bij 250°C-300°C en voornamelijk in de gebieden 500-700°C en vanaf 850°C wordt versneld massaverlies waargenomen. In deze gebieden is geweten dat zuiver Y-123 (boven 350°C) respectievelijk zuiver Y-247 (boven 570°C) en zuiver Y-124 (boven 850°C) zuurstofverlies ondergaan in zuurstof.

De TGA-metingen bevestigen daarom dat onder invloed van kobaltsubstitutie de Y-124-structuur gedestabiliseerd wordt ten voordele van de vorming van Y-247 en in mindere mate ook Y-123. In de literatuur worden, uitgezonderd door Karppinen et al. [75] voor

met Fe^{3+} gesubstitueerd Y-124, geen TGA-resultaten weergegeven van Y-124 waarin koper gesubstitueerd word. Bij substitutie van koper door Fe^{3+} in Y-124, weliswaar in argon, wordt door Karppinen massaverlies bij 200°C-300°C en vanaf 700°C waargenomen. De vorming van de Y-123-fase naast de Y-124-fase wordt daardoor bevestigd, maar geen Y-247 kan aangetoond worden.

4.4.5 Bespreking en besluit

De acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode

Het is mogelijk kobalt- en nikkelgesubstitueerde Y-124-fasen bij 1 atmosfeer te vormen via zeer homogene precursoren bereid volgens de acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode.

De substitutie van Ni of Co in de koperposities van Y-124 hebben een drastische invloed op de kritische temperatuur. Nikkelsubstitutie vertoont hierbij het meest dramatische effect op T_c doch de orthorhombische Y-124-structuur en de zuurstofstabiliteit blijven onveranderd. Kobaltsubstitutie verandert de T_c minder dramatisch maar oefent een destabiliserend effect uit op de Y-124-structuur.

De verschillende experimenteel waargenomen invloed van Co- ten opzichte van Ni-substitutie voor koper in Y-124 kan verklaard worden door aan te nemen dat beide in verschillende koperposities van Y-124 plaatsnemen.

Invloed van kobaltsubstitutie op de structuur van Y-124

In de XRD-spectra van de met kobalt gesubstitueerde stalen verdwijnen al snel bepaalde typische diffracties van de orthorhombische Y-124-fase. De gelijkaardige veranderingen die in de literatuur worden beschreven voor monsters, bereid via de vastefasemethode, worden aldaar op verschillende manieren verklaard:

- (i) Het verdwijnen van de (108)- en (113)-diffracties en het samenvallen van de (020)-, (200)- en (0014)- alsook de (017)- en (111)-diffracties in x-straalspectra van met kobalt of met ijzer gesubstitueerd Y-124 wordt door bepaalde auteurs [77, 81] geïnterpreteerd als het verminderen van de orthorhombischeit van Y-124 en de vorming van een structureel tetragonale Y-124-fase.
- (ii) Andere auteurs [57, 73] tonen met behulp van hoge-resolutie-elektronenmicroscopie aan dat bij inbrengen van kobalt de dubbele CuO-ketens van de Y-124-structuur op een geordende manier worden vervangen door enkele ketens waardoor lokaal de Y-247-structuur voorkomt, die aanleiding geeft tot de veranderingen in het x-straalspectrum. De gelijkaardige veranderingen die in het x-straalspectrum worden waargenomen bij substitutie van koper door driewaardig ijzer worden op dezelfde manier verklaard. De vervanging van dubbele door enkele ketens gebeurt hier evenwel niet op een geordende manier, doch in clusters, waardoor geen Y-247- maar wel Y-123-gebieden ontstaan in de Y-124-kristalstructuur.

De analysetechnieken gebruikt in dit werk, in het bijzonder TGA, tonen eveneens aan dat Y-247 gevormd wordt bij kobaltsubstitutie in Y-124, waardoor de laatstgenoemde interpretatie wordt bevestigd voor producten bereid volgens de gebruikte sol-gelmethode.

De transformatie van dubbele naar enkele ketens kan verklaard worden indien men aanneemt dat kobalt de koperatomen in de ketenposities substitueert. De rigide dubbellaag van ketens in de Y-124-structuur kan de structurele veranderingen die vereist zijn bij vervanging van koper door kobalt (lichte structurele veranderingen worden bij substitutie van Co in de CuO_x-ketens van Y-123 waargenomen [53, 63, 83] alsook opname van extra zuurstof omdat Co oxidatietoestand 3+ heeft en koper doorgaans 2+) niet

ondervangen. In de meer flexibele enkele ketenlaag zouden deze veranderingen wel getolereerd kunnen worden, waardoor bij hogere substitutie-hoeveelheden de dubbele ketenlaag wordt vervangen door een enkele laag van CuO_x -ketens.

Invloed van kobaltsubstitutie op de transitietemperatuur van Y-124

De substitutie van kobalt in de ketens kan dan ook de minder drastische invloed op de supergeleidende eigenschappen (in vergelijking met nikkelsubstitutie) verklaren omdat aangenomen wordt dat supergeleiding zich voornamelijk afspeelt in de CuO_2 -vlakken en daar weinig verstoring ontstaat door de substitutie.

Een mechanisme dat de T_c -daling verklaart bij substitutie in de ketens wordt beschreven door Kakihana et al. [83] op basis van een model van Poulsen [84]. Door de structurele veranderingen die kobaltsubstitutie in de ketens teweegbrengt, worden deze lokaal onderbroken. De spreiding van zulke onderbrekingen is belangrijk voor het behoud van supergeleiding. Poulsen et al. stellen dat de ordening van de zuurstofatomen in de CuO_x -ketens van essentieel belang is om geleidende gaten vanuit de ketens (de ladingsreservoirs, zie 1.1.3.5) naar de vlakken te kunnen transfereren en zo supergeleiding in de CuO_2 -vlakken mogelijk te maken. Ze vermelden een minimale lengte van goed geordende ketenregios, vereist om deze ladingstransfer te realiseren. Door de onderbreking van de structurele orde in de ketens als gevolg van kobaltsubstitutie worden ketenfragmenten gevormd die korter zijn dan deze kritische lengte. De supergeleidende eigenschappen verslechteren dan omdat de gatenstransfer van de ketens naar de vlakken bemoeilijkt wordt, resulterend in een verminderde dragerdichtheid in de vlakken.

De toename van de resistiviteit in de normale toestand bij toenemende substitutie kan eventueel ook verklaard worden door de structurele storingen die in de ketens ontstaan, en misschien aanleiding geven tot de in de SEM-beelden waargenomen structurele veranderingen op grotere schaal. Hierbij moet dan wel aangenomen

worden dat de geleiding in de normale toestand grotendeels via de ketens gebeurt.

De bereidingsmethode kan een invloed uitoefenen op de manier waarop de kobaltatomen verdeeld zijn en op de aard van de Co-O-bindingen. Dit geeft op zijn beurt aanleiding tot de verschillen in supergeleidende eigenschappen, waargenomen door verschillende auteurs.

Invloed van nikkelsubstitutie op de structuur van Y-124

De XRD-patronen van de met nikkel gesubstitueerde Y-124 monsters vertonen geen teken van structurele veranderingen van de Y-124 kristalstructuur. Bovendien bewijzen TGA-metingen dat de zuurstofinhoud stabiel blijft, zoals deze in zuiver Y-124. Er wordt daarom aangenomen dat tweewaardig nikkel de posities van koper in de CuO_2 -vlakken inneemt, waaraan eveneens de valentie 2+ wordt toegekend. (De koperatomen in de ketens worden geacht hun valentie te kunnen aanpassen, zodat hier ook Cu^{3+} wordt mogelijk geacht, hetgeen argumenteert dat driewaardige elementen eerder in de ketenposities substitueren).

Invloed van nikkelsubstitutie op de kritische temperatuur van Y-124

Het feit dat nikkel de koperposities in de vlakken inneemt, waarin de supergeleiding zich zou afspelen, kan verklaren waarom de kritische temperatuur bij nikkelsubstitutie erg drastisch daalt. Nochtans wordt niet verwacht dat de dragerdichtheid beïnvloed wordt door substitutie van tweewaardig koper door eveneens tweewaardig nikkel. De vernietiging van supergeleiding wordt in de literatuur toegeschreven aan het breken van supergeleidende paren onder invloed van het magnetisch moment van de nikkelatomen enerzijds en anderzijds als gevolg van het verstoren van de antiferromagnetische correlatie die kenmerkend is voor de koperatomen in een niet-gesubstitueerde toestand.

4.5 Bijkomende substitutie van Y door Ca in koper-gesubstitueerde Y-124 - monsters: preliminaire resultaten

4.5.1 Inleiding: literatuur

Behalve het substitueren van één van de metaalatomen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ worden preliminaire experimenten uitgevoerd waarbij substitutie van zowel koper door Co of Ni als daarenboven van yttrium door Ca gerealiseerd wordt. De bedoeling van deze experimenten is na te gaan of de T_c -daling van de substitutie in de koperposities kan verminderd worden als gevolg van de verhoging van de gatenconcentratie door substitutie van Y^{3+} door Ca^{2+} .

In de literatuur worden geen gegevens gepubliceerd inzake de gecombineerde Co- of Ni- en Ca-substitutie in Y-124-systemen. Desalniettemin worden enkele studies gewijd aan de substitutie van zowel Co als Ca in een Y-123-systeem [85 - 88]. Telkens wordt een verbetering vastgesteld van de supergeleidende transitietemperatuur van Co-gesubstitueerd Y-123 bij additionele Ca-substitutie. Het effect van de additionele Ca-substitutie wordt verklaard door de toename in mobiele gatendragers die in de CuO_2 -vlakken worden geïntroduceerd. Uit de geobserveerde verandering van de Cu-O-bindingslengten wordt afgeleid dat de toename van de mobiele ladingsdragers waarschijnlijk gerealiseerd wordt door een modificatie van de hybridisatie van de Cu-O-orbitalen [86, 88, 89].

4.5.2 Synthese van de monsters

Homogene precursoren met verschillende Co-, Ni- en Ca-hoeveelheden worden bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode, zoals eerder in dit hoofdstuk wordt toegelicht.

De samenstelling van de monsters die in deze paragraaf besproken worden is weergegeven in tabel 4.7.

Tabel 4.7 Samenstelling van precursoren voor koper- en yttrium-gesubstitueerd Y-124, bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode.

Staal	Samenstelling				
	Y	Ca	Ba	Cu	Ni/Co
2%Ni, 0%Ca	1.0	0.0	2	4*0.98	4*0.02
2%Ni, 2.5%Ca	0.975	0.025	2	4*0.98	4*0.02
2%Ni, 7.5%Ca	0.925	0.075	2	4*0.98	4*0.02
4%Ni, 0%Ca	1.0	0.0	2	4*0.96	4*0.04
4%Ni, 2.5%Ca	0.975	0.025	2	4*0.96	4*0.04
4%Ni, 7.5%Ca	0.925	0.075	2	4*0.96	4*0.04
3%Co, 0%Ca	1.0	0.0	2	4*0.97	4*0.03
3%Co, 2.5%Ca	0.975	0.025	2	4*0.97	4*0.03
3%Co, 7.5%Ca	0.925	0.075	2	4*0.97	4*0.03
6%Co, 0%Ca	1.0	0.0	2	4*0.94	4*0.06
6%Co, 2.5%Ca	0.975	0.025	2	4*0.94	4*0.06
6%Co, 7.5%Ca	0.925	0.075	2	4*0.94	4*0.06

De thermische behandeling is analoog aan deze van de Co- en Ni-gesubstitueerde monsters en betreft in totaal 50 uur verwarming aan 820°C in zuurstofatmosfeer (zie figuur 4.28).

4.5.3 Invloed van de additionele calciumsubstitutie op de kritische temperatuur van $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$ en van $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{O}_y$

De gesinterde pastilles worden onderworpen aan resistiviteitsmetingen teneinde de invloed van de extra calciumsubstitutie op de kritische temperatuur van de Co en Ni-gesubstitueerde Y-124-monsters te evalueren.

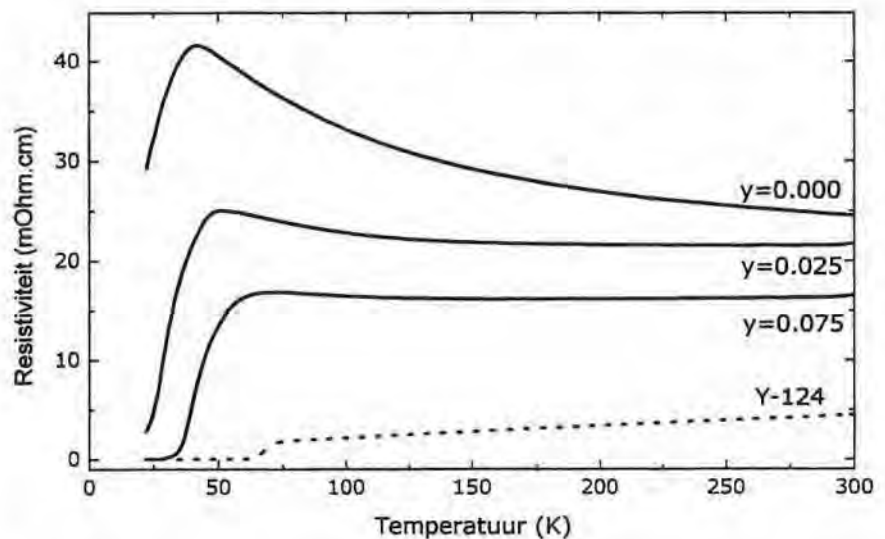


Fig. 4.37 Illustratie van de verbetering van de supergeleidende eigenschappen bij additionele substitutie van Y door Ca in Co-gesubstitueerd Y-124: Resistiviteit als functie van de temperatuur voor gesinterde pastilles met samenstelling $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_4\text{O}_z$ en bij verschillende waarden van y . De stippellijn illustreert de resistiviteitscurve van niet-gesubstitueerd $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$

De metingen tonen duidelijk aan dat al de monsters betere resistiviteitskarakteristieken vertonen met betrekking tot de kritische temperatuur wanneer meer Y wordt gesubstitueerd door Ca. (figuren 4.37-4.39).

De monsters die als gevolg van de substitutie van koper geen supergeleidende eigenschappen meer manifesteren (6% Co en $\geq 3\%$ Ni) worden opnieuw supergeleidend wanneer yttrium partieel vervangen wordt door calcium (Figuren 4.37-4.38). In de monsters met $< 3\%$ Ni (figuur 4.39) of $< 6\%$ Co, die nog een supergeleidende transitie vertonen, doch bij verlaagde temperatuur, wordt de transitietemperatuur verhoogd bij vervangen van yttrium door calcium.

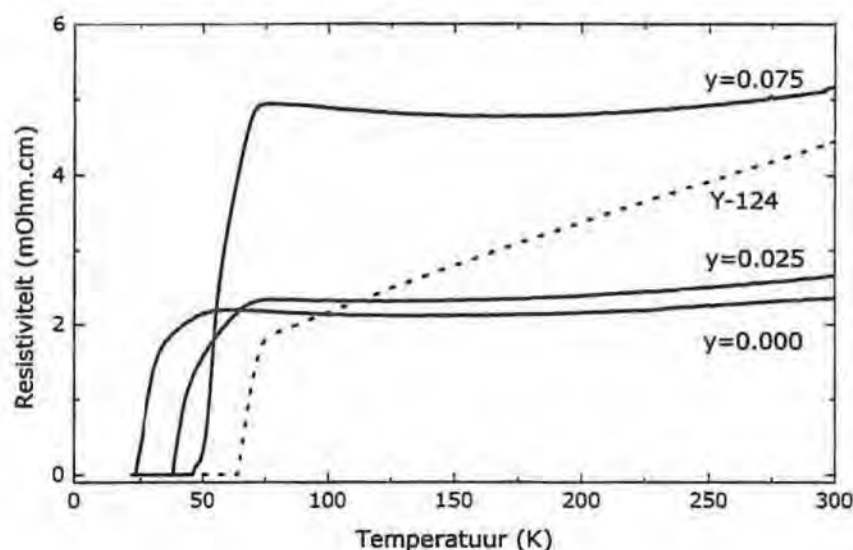


Fig. 4.38 Illustratie van de verbetering van de supergeleidende eigenschappen bij additionele substitutie van Y door Ca in Ni-gesubstitueerd Y-124: Resistiviteit als functie van de temperatuur voor gesinterde pastilles met samenstelling $Y_{1-y}Ca_yBa_2(Cu_{0.98}Ni_{0.02})_4O_z$ en bij verschillende waarden van y. De stippellijn illustreert de resistiviteitscurve van niet-gesubstitueerd $YBa_2Cu_4O_8$.

Uit de figuren blijkt bovendien dat de resistiviteit bij kamertemperatuur van de Ni-gesubstitueerde monsters toeneemt

terwijl deze van de Co-gesubstitueerde stalen afneemt bij toenemende calciumpsubstitutie.

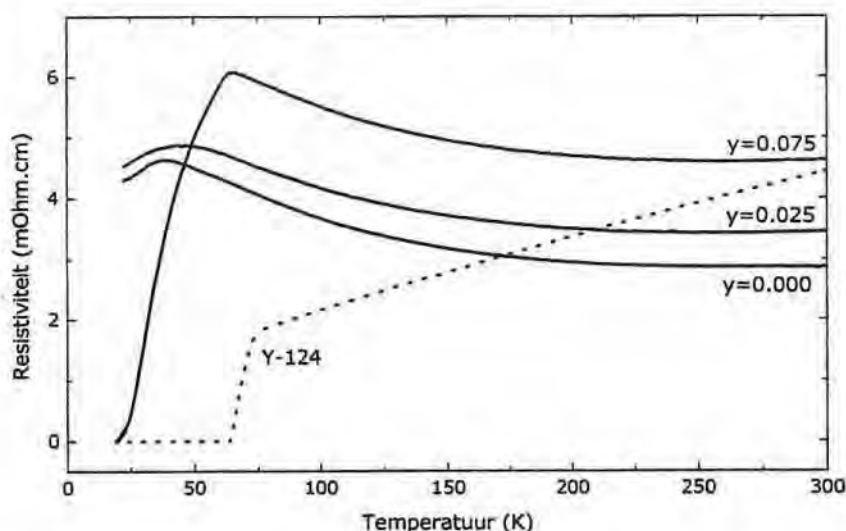


Fig. 4.39 Illustratie van de verbetering van de supergeleidende eigenschappen bij additionele substitutie van Y door Ca in Ni-gesubstitueerd Y-124: Resistiviteit als functie van de temperatuur voor gesinterde pastilles met samenstelling $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04})_4\text{O}_z$ en bij verschillende waarden van y . De stippellijn illustreert de resistiviteitscurve van niet-gesubstitueerd $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

De verhoging van de kritische temperatuur in de Co-gesubstitueerde monsters zou mogelijk kunnen verklaard kunnen worden door de verhoogde dichtheid van mobiele gatendragers in de CuO_2 -vlakken van de cobaltgesubstitueerde Y-123-blokken die ontstaan zijn als gevolg van de Co-substitutie zoals gesuggereerd wordt voor de substitutie van Ca en Co in puur Y-123 [86, 88, 89].

Om tot definitieve resultaten te komen, dienen de fasesamenstelling en de homogeniteit van de eindproducten nauwkeurig geëvalueerd

te worden alsook de structurele verschillen die ontstaan door de extra calciumsubstitutie.

4.6 Besluit

Indien wordt aangenomen dat supergeleiding zich afspeelt in de CuO_2 -vlakken waarbij de CuO-ketens als ladingsreservoirs fungeren, kan intuïtief gesteld worden dat de toename van de dichtheid van mobiele gaten in deze vlakken aanleiding geeft tot supergeleiding bij een verhoogde kritische temperatuur. (De volledige verklaring van de effecten van substitutie leidt evenwel veel verder dan hogervermelde intuïtieve benadering, doch ligt niet binnen de bedoelingen van dit werk.)

Dit kan gerealiseerd worden door het effectief aantal gaten te doen verhogen door doping (vb. substitutie van Y^{3+} door Ca^{2+}) of door de overdracht van gaten van ketens naar vlakken alsook de transfer van mobiele ladingsdragers binnen de supergeleidende vlakken te bevorderen. Hiervoor zijn de structurele eigenschappen, voornamelijk ter hoogte van de Cu-O- en de Cu-Cu-bindingen verantwoordelijk. Het is dan ook belangrijk om de structuur nauwkeurig te kunnen bepalen, wil men de veranderingen van de supergeleidende eigenschappen als gevolg van bijvoorbeeld elementensubstituties juist interpreteren.

Met het oog op het bepalen van de structurele veranderingen die resulteren uit substitutie in een YBaCuO-systeem alsook om een rechtmatige vergelijking te kunnen doorvoeren met mathematisch gesimuleerde structuren, dient men in de eerste plaats te vertrekken van een homogeen product waarin het substituent gelijkmatig gedistribueerd is over de volledige structuur. Meerbepaald mag de vorming van bepaalde fasen geen gevolg zijn van of belemmerd worden door de gebruikte syntheseprocedure (vb. inhomogeniteit van de precursor).

Door gebruik te maken van de **acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethode**, geoptimaliseerd voor de bereiding van zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, zijn we erin geslaagd om op een eenvoudige manier zeer homogene precursoren te bereiden waarbij elk van de metaalatomen gesubstitueerd kan worden. In tegenstelling tot de synthese via de vastefasemethode zijn de substituerende elementen reeds op moleculaire schaal verdeeld in de precursor waardoor de inhomogeniteit geen belemmerende factor zal zijn in de vorming van de gewenste fase.

Door de precursoren te onderwerpen aan een **thermische behandeling bij 1 atmosfeer** (die weliswaar nog niet voor elk gesubstitueerd product afzonderlijk geoptimaliseerd werd naar fasezuiverheid) kan de omzetting tot gesubstitueerde Y-124-fasen gerealiseerd worden waarin de substituenten **eveneens homogeen verdeeld** zijn (tot een bepaalde graad van substitutie, afhankelijk van het substituerend atoom).

De zuiverheid van de bereide producten (voornamelijk bij lage substitutiehoeveelheden) is zeker voldoende om de invloed van de substitutie te kunnen aantonen op verschillende eigenschappen van de Y-124-fase en in het bijzonder op de kritische temperatuur.

Substitutie in de yttriumpositie door Ca resulteert in een toename van de kritische temperatuur tot ongeveer 90 K bij 10% substitutie. De resultaten komen overeen met in de literatuur gepubliceerde vaststellingen. Uit een gecombineerde TGA-, XRD- en HREM-studie wordt afgeleid dat toenemende Ca-substitutie de vorming van Y-124 verhindert in het voordeel van Y-123.

Ook de waarnemingen bij **substitutie van koper door kobalt of nikkel** komen bij benadering overeen met wat de meeste auteurs dienaangaande publiceren voor monsters bereid via de vastefasemethode. De kritische temperatuur daalt zeer snel in beide gevallen doch het meest drastisch bij Ni-substitutie (supergeleiding verdwijnt bij 3% Ni- respectievelijk bij 6% Co-substitutie). Structurele veranderingen ter hoogte van de Cu-O bindingen en magnetische

effecten worden verantwoordelijk geacht voor het effect van de Co-respectievelijk Ni-substitutie op de T_c van Y-124.

Aan de hand van XRD- en TGA-metingen worden de structurele verschillen die Co en Ni induceren bepaald: Ni-substitutie laat de orthorhombische Y-124-structuur ongemoeid terwijl bij Co-substitutie Y-247- en, naargelang meer Co aanwezig is, ook Y-123-vorming wordt vastgesteld. De combinatie van de experimentele resultaten suggereert dat Co en Ni respectievelijk in de Cu(1)- en de Cu(2)-posities substitueren.

Voornamelijk bij substituties in de koperposities is uit literatuuronderzoek duidelijk gebleken dat de voorgeschiedenis van het monster, meerbepaald de syntheseprocedure van de precursor en de daaropvolgende thermische behandeling, in grote mate bepalend is voor de eigenschappen van het eindproduct en niet in het minst voor de interpretatie van het effect dat als resultaat van de substitutie wordt vastgesteld.

Een extreem voorbeeld van de verschillende eigenschappen naargelang de syntheseprocedure is de substitutie van Ba door Sr in Y-124. Niet alleen wordt in dit werk aangetoond dat Sr, onafhankelijk van de samenstelling van de precursor of de volgorde van mengen, de bariumposities substitueert in Y-124, bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode. Bovendien, en dit in tegenstelling tot de onveranderde kritische temperatuur die in meeste publicaties vermeld wordt voor monsters bereid via de vastefasemethode of alternatieve chemische procedures, tonen vierpuntsresistiviteitsmetingen een verhoging aan van de kritische temperatuur (tot 88 K bij 20% à 30% substitutie) als gevolg van de substitutie van Sr in Y-124 (aangetoond via XRD, SEM, TGA, afgeleide resistiviteit),.

Preliminair experimenten leveren interessante resultaten aangaande de simultane substitutie van Ca en Co of Ni in Y-124. Uit vierpuntsresistiviteitsmetingen kan afgeleid worden dat de kritische temperatuur die als gevolg van de kopersubstitutie sterk gedaald of zelfs verdwenen was, stijgt bij toenemende calciumsubstitutie.

Het loont zeker de moeite om gesubstitueerde Y-124-producten bereid via de acetaat-tartraat sol-gelmethode op atomaire schaal structureel te karakteriseren en de invloed van de structuur ter hoogte van de Cu-Cu en de Cu-O-bindingen op de supergeleidende eigenschappen te evalueren.

4.7 Referenties

- [1] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin en V. L. Indenbom, *Modern Crystallography, 2. Structure of Crystals*, Springer-Verlag (1994).
- [2] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [3] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka en S. Tanaka, *Nature* **341** (1989) 41.
- [4] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki en B. Bucher, *Nature* **336** (1988) 660.
- [5] D. E. Morris, N. G. Asmar, J. H. Nickel, R. L. Sid, Y. J. T. Wei en J. E. Post, *Physica C* **159** (1989) 287.
- [6] D. E. Morris, P. Narwankar, A. P. B. Sinha, K. Takano, B. Fayn en V. T. Shum, *Phys. Rev. B* **41** 7 (1990) 4118.
- [7] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Batlogg, L. W. Rupp Jr., R. M. Fleming, A. C. W. P. James en P. Marsh, *Nature* **338** (1989) 328.
- [8] J. Karpinski, H. Schwer, K. Conder, E. Jilek, E. Kaldis, C. Rossel, H. P. Lang en T. Baumann, *Appl. Supercond.* **1** (1993) 333.
- [9] K. Yanagisawa, Y. Matsui, F. Izumi, T. Miyatake, S. Hayashi, Y. Kodama, Y. Yamada en T. Matsumoto, *Physica C* **235-240** (1994) 829.
- [10] R. G. Buckley, J. L. Tallon, D. M. Pooke en M. R. Presland, *Physica C* **165** (1990) 391.
- [11] S. Jin, H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, T. H. Tiefel, R. J. Cava, R. A. Fastnacht en G. W. Kammlott, *Physica C* **165** (1990) 415.
- [12] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., B. Batlogg en L. W. Rupp Jr., *Physica C* **159** (1989) 372. M638
- [13] V. E. Prusakov, R. A. Stukan, K. S. Pigal'skii, E. F. Makarov, A. G. Kazakevich, V.P. Shashkin en A.O. Panfilov, *Russian J. Inorg. Chem.* **38** 9 (1993) 1441.

- [14] X.-G. Zheng, H. Kuriyaki en K. Hirakawa, *Physica C* **235-240** (1994) 435.
- [15] X.-G. Zheng, M. Suzuki, C. Xu, H. Kuriyaki en K. Hirakawa, *Physica C* **271** (1996) 272.
- [16] T. Olesch, E. Kemnitz en W. Wilde, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 249.
- [17] G. Gyurov, I. Khristova, P. Peshev en M.V. Abrashev, *Mat. Res. Bull.* **28** (1993) 1067.
- [18] W. König en G. Gritzner, *Physica C* **202** (1992) 37.
- [19] J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nawwal, A. Bezing, T. C. Huang en S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1127.
- [20] T. Sakurai, T. Wada, N. Suzuki, S. Koriyama, T. Miyatake, H. Yamauchi, N. Koshizuka en S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8030.
- [21] P. K. Narwankar, D. E. Morris en A. P. B. Sinha, *Physica C* **171** (1990) 305.
- [22] P. Berastegui, M. Kakihana, S. G. Eriksson, S. Nishio, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Osada, M. Yashima en M. Yoshimura, *Physica C* **235-240** (1994) 377.
- [23] P. Fischer, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Jilek, V. Trounov en A. W. Hewat, *Physica C* **205** (1993) 227.
- [24] V. A. Trounov, T. Y. Kaganovich, P. Fischer, E. Kaldis, J. Karpinski en E. Jilek, *Physica C* **227** (1994) 285.
- [25] H. Schwer, E. Kaldis, J. Karpinski en C. Rossel, *J. Solid State Chem.* **111** (1994) 96.
- [26] J. Valo en M. Leskelä, *Studies of High Temperature Superconductors* **25** (1997) 135.
- [27] H. B. Liu, D. E. Morris en A. P. B. Sinha, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 2438.
- [28] D. E. Morris, *Physica C* **190** (1991) 185.
- [29] M. K. Van Bael, A. Kareiva, E. Knaepen, I. Schildermans, R. Nouwen, M. D'Olieslaeger, J. D'Haen, C. Quaeyhaegens, D. Franco, J. Mullens, J. Yperman en L.C. Van Poucke, aangeboden ter publicatie.
- [30] De HREM-metingen werden uitgevoerd door Dr. Karin Verbist in het Laboratorium Elektronenmicroscopie voor Materiaal-onderzoek o.l.v. Prof. dr. Gustaaf Van Tendeloo.

- [31] K. Kellner, X. Z. Wang, G. Gritzner en D. Bauerle, *Physica C* **173** (1991) 208.
- [32] Z. Rupeng, M. J. Goringe, S. Myhra en J. L. Tallon, *Physica C* **203** (1992) 75.
- [33] T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi en S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **41** 16 (1990) 11209.
- [34] T. Ishigaki, F. Izumi, T. Wada, N. Suzuki, Y. Yaegashi, H. Asano, H. Yamauchi en S. Tanaka, *Physica C* **191** (1992) 441.
- [35] K. W. Yip, X. Zhang en C. K. Ong, *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 353.
- [36] H. S. Koo, W.-M. Hurng, J. S. Ho, C. T. Chang, W. H. Lee en P. T. Wu, *Physica C* **185-189** (1991) 497.
- [37] Y. Yaegashi, S. Adachi, K. Matsuura, A. Nara, S. Takano en H. Yamauchi, *Physica C* **199** (1992) 177.
- [38] M. K. Van Bael, A. Kareiva, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, D. Franco, C. Quaeyhaegens, J. Yperman, J. Mullens en L. C. Van Poucke, *Physica C*, **308** (1998) in druk.
- [39] Y. Yaegashi, S. Adachi, T. Wada, S. Takano en H. Yamauchi, *Physica C* **190** (1992) 433.
- [40] berekend uit de Madelungenergie in Y. Yaegashi, S. Adachi, T. Wada, S. Takano en H. Yamauchi, *Physica C* **190** (1992) 433.
- [41] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, A. G. Markelz, J. E. Post, P. J. Heaney, D. R. Veblen en R. M. Hazen, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.
- [42] A. Ikesue, K. Yoshida en K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 507.
- [43] S. Adachi, H. Adachi, K. Setsune en K. Wasa, *Physica C* **175** (1991) 523.
- [44] J. Valo, R. Matero, M. Leskelä, M. Karppinen, L. Niinistö en J. Linden, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 875.
- [45] M. K. Van Bael, A. Kareiva, E. Knaepen, I. Schildermans, R. Nouwen, M. D'Olieslaeger, J. D'Haen, D. Franco, J. Mullens, J. Yperman en L. C. Van Poucke, aangeboden ter publicatie.
- [46] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka en S. Tanaka, *Nature* **341** (1989) 41.

- [47] S. F. Hu, D. A. Jefferson, R. S. Liu en P. P. Edwards, *J. Solid State Chem.* **103** (1993) 280.
- [48] J.-E. Jørgensen en N. H. Andersen, *Physica C* **218** (1993) 43.
- [49] R. J. Cava, *Science* **247** (1990) 656.
- [50] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami en T. Fujita, *Nature* **328** (1987) 512.
- [51] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, S. A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37** 13 (1988) 7458.
- [52] B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, C. Segre, A. E. Dwight, J. L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng en C. W. Kimball, *Physica C* **158** (1989) 397.
- [53] F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe en J. M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **39** 16 (1989) 11603.
- [54] I. Felner, I. Nowik, E. R. Bauminger, D. Hechel en U. Yaron, *Phys. Rev. B* **65** 15 (1990) 1945.
- [55] D. Hechel, I. Nowik, E. R. Bauminger en I. Felner, *Phys. Rev. B* **42** 4 (1990) 2166.
- [56] I. Felner en B. Brosh, *Phys. Rev. B* **43** 13 (1991) 10346.
- [57] K. Yanagisawa, Y. Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada en T. Matsumoto, *Physica C* **183** (1991) 197.
- [58] T. Miyatake, K. Yamaguchi, T. Takata, N. Koshizuka en S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **44** 18 (1991) 10139.
- [59] Y. Kodama, S. Tanemura, Y. Yamada en T. Matsumoto, *Physica C* **199** (1992) 1.
- [60] A. Lanckbeen, P. H. Duvigneaud, P. Diko, M. Mehbod, G. Maessen en G. R. Deltour, *J. Mater. Sci.* **29** 20 (1994) 5441.
- [61] R. Lal, S. P. Pandey, A. V. Narlikar en E. Gmelin, *Phys. Rev. B* **49** 9 (1994) 6382.
- [62] P. Zolliker, D. E. Cox, J. M. Trajquada en G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38** 10 (1988) 6575.
- [63] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella en J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **37** 10 (1988) 5932.
- [64] R. Sonntag, D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl, *Physica C* **159** (1989) 141.
- [65] B. Dabrowski, *Supercond. Sci. & Technol.* **11** (1998) 54.

- [66] F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe en J. M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **42** 4 (1990) 2137.
- [67] G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du en C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **35** 16 (1987) 8782.
- [68] B. Jayaram, S. K. Agarwal, C. V. N. Rao en A. V. Narlikar, *Phys. Rev. B* **38** 4 (1988) 2903.
- [69] G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Reine en J. A. Gotaas, *Nature* **332** (1988) 238.
- [70] D. E. Morris, A. P. Miratue en A. P. B. Sinha, *Physica C* **169** (1990) 368.
- [71] S. Pradhan, D. McDaniel, A. Klinic, W. Huff, P. Boolchand en D. E. Farrell, **35** 3 (1990) 208.
- [72] I. Felner, I. Nowik, B. Brosh, D. Hechel en E. R. Bauminger, *Phys. Rev. B* **43** 10 (1991) 8737.
- [73] K. Yanagisawa, Y. Matsui, Y. Kodama, Y. Yamada en T. Matsumoto, *Physica C* **191** (1992) 32.
- [74] M. R. Chandrachood, A. P. B. Sinha, D. E. Morris en J. S. Surnow, *Physica C* **192** (1992) 103.
- [75] M. Karppinen, J. Linden, J. Valo, A. Kareiva, V. Kozlov, K. Terry, L. Niinistö, M. Leskelä en K. V. Rao, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 79.
- [76] S. P. Pandey, M. S. Hegde, B. V. Kumaraswamy en A. V. Narlikar, *Physica C* **206** (1993) 207.
- [77] M. Verma en V. S. Tomar, *Physica C* **272** (1996) 335.
- [78] S. B. Oseroff, D. C. Vier, J. F. Smyth, C. T. Salling, S. Schultz, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, M. P. Maple, Z. Fisk, J. D. Thompson, J. L. Smith en E. Zirngiebl, *Solid State Commun.* **64** 2 (1987) 241.
- [79] H. Schwer, J. Karpinski, E. Kaldis, G. I. Meijer, C. Rossel en M. Mali, *Physica C* **267** (1996) 113.
- [80] Y. Xu, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh, Y. Zhu, S.-G. Shyu, M. Suenaga, K. W. Dennis en R. W. McCallum, *Physica C* **169** (1990) 205.
- [81] I. Felner, I. Nowik, B. Brosh, D. Hechel en E. R. Bauminger, *Phys. Rev. B* **43** 10 (1991) 8738.
- [82] Y. Kodama, Y. Yamada, N. Murayama, M. Awano en T. Matsumoto in *Advanced Supercond. III* ed. K. Kajimura en H. Hayakawa, Springer, Tokyo (1991) 399.

- [83] M. Kakihana, S.-G. Eriksson, L. Börjesson, L.-G. Johansson, C. Ström en M. Käll, *Phys. Rev. B.* **47** 9 (1993) 5359.
- [84] H. F. Poulsen, N. H. Andersen, J. V. Andersen, H. Bohr en O. G. Mouritzen, *Nature (London)* **349** (1991) 594; *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 465.
- [85] M. G. Smith, J. B. Goodenough, A. Manthiram, R. D. Taylor en H. Oesterreicher, *Phys. Rev. B* **46** 5 (1992) 3041.
- [86] E. Suard, V. Caignard, A. Maignan, F. Bourée en B. Raveau, *Physica C* **210** (1993) 164.
- [87] E. Suard, A. Maignan, V. Caignard en B. Raveau, *Physica C* **200** (1992) 43.
- [88] R. Sharma, R. Ganguly, H. Rajagopal, A. Sequeira, J. V. Yakhmi en B. A. Dasannacharya, *Physica C* **213-214** (1995) 90.
- [89] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella en J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **37** 10 (1988) 5932.

Samenvatting

In deze thesis staan de synthese en de eigenschappen van de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y-124) centraal. We beschrijven de bereiding van deze fase bij 1 atmosfeer via een chemische precursorroute, met name de sol-gelroute. De geoptimaliseerde sol-gelbereiding wordt vervolgens aangewend om varianten van de Y-124-fase te bereiden waarin respectievelijk Y door Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni gesubstitueerd worden. De invloed van deze substituties op de eigenschappen van de Y-124-fase wordt geëvalueerd en vergeleken met in de literatuur beschreven resultaten.

Bereiding van $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ via de sol-gelmethode

Uit de literatuur is geweten dat de bereiding van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -fase via een vastefasemethode bij 1 atmosfeer niet mogelijk is zonder het toevoegen van katalysatoren of het werken bij hoge druk. Chemische syntheserouten zijn gekenmerkt door een intense menging van de metalen in de precursor, waardoor deze kan omgezet worden in de gewenste supergeleidende fase via een thermische behandeling bij 1 atmosfeer. In het eerste experimenteel deel (hoofdstuk 3) van dit werk worden de mogelijkheden geëvalueerd om de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ bij 1 atmosfeer te bereiden via alkoxidegebaseerde en acetaat-tartraatgebaseerde sol-gelmethoden. Tenslotte wordt een vergelijking gemaakt met de producten resulterend uit het thermisch behandelen van een poedermengsel van Y_2O_3 , CuO en BaCO_3 .

De sol-gelmethode op basis van gemodificeerde alkoxiden

Gezien de hoge reactiviteit van metaalalkoxiden van Y, Ba en Cu en hun eerder beperkt gekende chemie, is de grootste uitdaging in de

bereiding van een alkoxidegebaseerde precursor het bereiden van een heldere startoplossing en de condensatie ervan tot een homogene gel. Teneinde de oplosbaarheid te verbeteren en de hydrolysesnelheid van de alkoxiden van de afzonderlijke metalen aan elkaar aan te passen, is het nodig modificerende additieven te gebruiken: $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ wordt gemodificeerd met twee equivalenten ethyleendiamine en partieel gehydrolyseerd alvorens te mengen met $\text{Y}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$, dat op zijn beurt gemodificeerd wordt met één equivalent ethylacetoacetaat. Er worden heterometallische alkoxiden gevormd die bij toevoegen van $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ aanleiding geven tot een heldere precursoroplossing. Wanneer de precursoroplossing bereid wordt bij kamertemperatuur en in een solventmengsel van ethanol en butoxyethanol, kan door condensatie bij verminderde druk een heldere en homogene gel gevormd worden (3.2). De thermische ontbinding van de gel wordt bestudeerd met behulp van gekoppelde TGA-FTIR-technieken en in verband gebracht met de structuur van de gel en de rol van de verschillende modificanten hierin (3.2.3.3). De beperkte kennis van de chemie van alkoxidesystemen van Y, Ba en Cu, de hoge reactiviteit en de hoge kostprijs alsook de onvoldoende zuiverheid van de commerciële alkoxiden zijn belangrijke remmende factoren in de optimalisatie van de alkoxide-gebaseerde synthese van YBaCuO supergeleiders.

De sol-gelmethode op basis van acetaten en wijnsteenzuur

Met metaalacetaten als startproducten en wijnsteenzuur als modificans kan op een reproduceerbare en relatief eenvoudige manier een monolitische precursor, waarin de metalen op moleculaire schaal verdeeld zijn, bereid (3.3.2) en gekarakteriseerd (3.3.3) worden. Uit de vergelijking van TGA-FTIR-metingen van de ontbinding van de afzonderlijke acetaten en de acetaat-tartraatprecursor blijkt dat een grondige studie nodig is om het thermisch-ontbindingsgedrag van zowel de afzonderlijke acetaten als van de acetaat-tartraatprecursor volledig te begrijpen. Het is eveneens belangrijk dieper in te gaan op de reacties die zich voordoen tijdens de condensatie van sol tot gel en zodoende meer inzicht te verwerven

in het sol-gelproces in het algemeen en meer specifiek in de structuur van de acetaat-tartraatgels. Tijdens de thermische behandeling bij 1 atmosfeer en 800°C gedurende totaal 70 uur in zuurstof (3.3.4), wordt de precursor oxidatief ontbonden in (gemengde) metaaloxiden en barium-carbonaat en via de vorming van Y-247 omgezet in fijnkorrelig zuiver $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. De kritische temperatuur ($T_{c,0n}$) van de aldus bereide fase is 81 K.

Vastefasesynthese op basis van Y_2O_3 , CuO en BaCO_3

De grotere reactiviteit van de acetaat-tartraatprecursor als gevolg van de betere menging van de metalen, wordt bevestigd door de vorming van de Y-124-fase tijdens de thermische behandeling van de acetaat-tartraatprecursor te vergelijken met deze uit een analoge thermische behandeling van een poedermengsel van Y_2O_3 , CuO en BaCO_3 . Terwijl de thermische behandeling van de acetaat-tartraatprecursor reeds na 30 uur de Y-124-fase oplevert, resulteert dezelfde behandeling van de vastefaseprecursor in een mengsel van ongereageerde startproducten en gemengde oxiden, doch geen Y-124 (zelfs na 100 uur verwarmen).

Studie van de invloed van de substitutie van Y door Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni op de eigenschappen van de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -fase

In het tweede experimenteel deel (hoofdstuk 4) van dit onderzoek wordt de acetaat-tartraat sol-gelmethode aangewend om precursoren te bereiden voor de Y-124-fase waarbij respectievelijk Y door Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni gesubstitueerd wordt. Er wordt aangetoond dat de methode leidt tot zeer homogene monolitische precursorgels voor al de onderzochte systemen, hetgeen des te belangrijker is om op een reproduceerbare manier de invloed van kleine hoeveelheden substitutie op de vorming en de eigenschappen van de gesubstitueerde fase te onderzoeken en te vergelijken met theoretisch opgestelde modellen. Immers, uit literatuuronderzoek is gebleken dat verschillende synthesesmethoden kunnen leiden tot contradictorische resultaten wanneer de invloed van substitutie in Y-124 wordt onderzocht. De precursoren worden vervolgens

onderworpen aan een thermische behandeling, analoog aan deze welke gebruikt werd voor de bereiding van niet-gesubstitueerd Y-124, en voldoende om voor elk van de systemen de gesubstitueerde Y-124-fase te vormen. De invloed van de substitutie op de structurele en supergeleidende eigenschappen van de Y-124-fase wordt geëvalueerd via verscheidene technieken (XRD, TGA, FTIR-spectrometrie, SEM, EDX, HREM en vierpuntsresistiviteitsmetingen).

Substitutie van Y door Ca: $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_y$

In de studie van de substitutie van Y door Ca in de Y-124 supergeleider (4.2) wordt de nadruk gelegd op de vorming van de gesubstitueerde Y-124-fase vanuit de acetaat-tartraatprecursor. Een gecombineerde TGA-, XRD- en HREM-studie leidt tot de vaststelling dat tijdens de thermische behandeling bij 800°C niet alleen Y-124 wordt gevormd, maar dat de calcinatieproducten ook gedeeltelijk worden omgezet in Y-123 en dit des te meer naarmate meer Y door Ca wordt gesubstitueerd. Evenwel wordt aangetoond dat bij relatief lage calciumsubstitutie ($\leq 10\%$) de gesubstitueerde Y-124-fase de meest abundante fase is (4.2.4).

De kritische temperatuur van de thermisch behandelde pastilles stijgt van 81 K bij 0% Ca-substitutie tot 91 K bij 9% Ca-substitutie (zie fig. 4.13), zoals ook in de literatuur vermeld wordt voor monsters bereid via alternatieve synthesesmethoden, en verklaard door de toename van de mobiele gaten (die als ladingsdragers van de supergeleidende stroom worden beschouwd) als gevolg van het vervangen van Y^{3+} door Ca^{2+} . Wanneer meer dan 10% Y wordt gesubstitueerd door Ca, daalt de T_c snel en vanaf meer dan 60% Ca-substitutie wordt geen supergeleiding meer waargenomen. Een mogelijke verklaring hiervoor is de onvolledige ontbinding van bariumcarbonaat in de gegeven omstandigheden, zoals wordt aangetoond via FTIR-spectrometrie (fig. 4.16), waardoor de vorming van de supergeleidende fase niet voldoende gerealiseerd kan worden.

Substitutie van Ba door Sr: $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$

Twee reeksen precursoren worden bereid, waarbij enerzijds Y en anderzijds Ba door Sr gesubstitueerd wordt. Door de fasezuiverheid in functie van de samenstelling te evalueren via XRD- en SEM-metingen wordt aangetoond dat Sr in de Ba-posities van Y-124 plaatsneemt, onafhankelijk van de elementaire samenstelling en de volgorde van mengen van de startproducten (4.3.4). In tegenstelling tot de onveranderde kritische temperatuur die in de meeste publicaties vermeld wordt voor monsters bereid via de vastefasemethode of alternatieve chemische procedures, tonen vierpuntsresistiviteitsmetingen aan dat de kritische temperatuur toeneemt als gevolg van de substitutie van Sr in de Ba-posities in Y-124-monsters bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode. Bij 20% à 30% Sr(Ba)-substitutie wordt een maximale kritische temperatuur geregistreerd van 88 K (fig. 4.25) en ondubbelzinnig toegeschreven aan de gesubstitueerde $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_4O_y$ -fase (4.3.6). Gezien bij substitutie van Ba door Sr de gatenconcentratie waarschijnlijk constant blijft, dient de verandering van de kritische temperatuur wellicht toegeschreven te worden aan structurele veranderingen ter hoogte van de Cu-O- en de Cu-Cu-bindingen.

Substitutie van Cu door Co en van Cu door Ni: $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_4O_y$ en $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_4O_y$

Substitutie van Cu door zelfs zeer kleine hoeveelheden substituent leidt tot een drastische verlaging van de kritische temperatuur. Dit is niet verwonderlijk aangezien algemeen wordt aangenomen dat de supergeleiding in cupraatsupergeleiders zich afspeelt in de CuO_2 -lagen van Y-124 waarbij de dubbele lagen CuO-ketens als ladingsreservoirs fungeren. Producten, bereid volgens de acetaat-tartraat sol-gelmethode waarbij Cu enerzijds door Ni en anderzijds door Co wordt vervangen, worden gekarakteriseerd via SEM-EDX, XRD, TGA en vierpuntsresistiviteitsmetingen. De resultaten van de karakterisering worden geïnterpreteerd door aan te nemen dat Co de ketenposities Cu(1) en Ni de Cu(2)-posities in de vlakken substitueert, zoals ook in de meeste publicaties dienaangaande wordt

verondersteld: Ni-substitutie resulteert in de meest drastische daling van de kritische temperatuur (bij 3% substitutie wordt geen supergeleiding meer waargenomen, zie fig. 4.29) waarbij evenwel de structuur van Y-124 behouden blijft (fign. 4.31, 4.33 en 4.35). De daling van de kritische temperatuur wordt in de literatuur verklaard enerzijds op grond van de verstoring van de magnetische correlatie van de Cu(2) atomen in de CuO₂-vlakken en anderzijds door het breken van de supergeleidende paren onder invloed van het magnetisch moment van de Ni-atomen.

De invloed van de Co-substitutie op de kritische temperatuur van Y-124 is minder dramatisch (de supergeleiding verdwijnt vanaf 6% Co-substitutie, zie fig. 4.30) doch de substitutie verandert de structuur van de gevormde fase (fign. 4.32, 4.34 en 4.36): TGA en XRD-experimenten tonen aan dat de dubbele lagen ketens in de Y-124-structuur gedeeltelijk worden vervangen door enkele lagen waardoor plaatselijk de Y-247-structuur wordt gevormd en CuO als onzuiverheidsfase verschijnt. De meer flexibele enkele ketenlaag zou volgens de literatuur de structurele veranderingen die gepaard gaan met de Co-substitutie in de Cu(1)-posities beter kunnen tolereren. Deze structurele veranderingen in de ketens zouden de ladings-overdracht van gaten bemoeilijken en daardoor aanleiding geven tot een verlaging van de kritische temperatuur.

Simultane substitutie van Y door Ca en van Cu door Co of door Ni

Preliminare experimenten leveren interessante resultaten aangaande de simultane substitutie van Y door Ca en Cu door Co of Ni in Y-124. Uit vierpuntsresistiviteitsmetingen kan afgeleid worden dat de kritische temperatuur die als gevolg van de kopersubstitutie sterk gedaald of zelfs verdwenen was, stijgt bij toenemende calcium-substitutie (fign. 4.37-4.39).

