(11) Číslo dokumentu :

ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

PATENTOVÝ SPIS

276 914

(21) Číslo přihlášky : 4614-89
(22) Přihlášeno : 02.08.89
(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6
(51) Int. Cl.[5] :
C 01 G 3/02

(40) Zveřejněno : 18.03.92
(47) Uděleno : 20.07.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.09.92

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

(73) Majitel patentu : Plecháček Vladimír ing. CSc., Praha, CS

(72) Původce vynálezu : Plecháček Vladimír ing. CSc., Praha, CS

(54) Název vynálezu : Způsob přípravy monofázového oxidického supravodivého materiálu

(57) Anotace :

Způsob přípravy oxidického supravodivého materiálu s kritickou teplotou kolem 110 K a s nulovým odporem při 108 K a se složením odpovídajícím vzorci

$(Bi_{1-y}Pb_{y(1+z)})_2Sr_{2+u}Ca_{2+v}Cu_{3+w}O_{10+x}$,

kde $0<y\leq0,3$, $-0,5\leq u\leq0,5$, $0\leq v\leq1$, $0\leq w\leq1$, $x>0$

spočívá v tom, že se k výchozí směsi oxidů, uhličitanů, dusičnanů nebo oxalátů uvedených prvků přidá před jejich reakcí v pevné fázi nadstechiometrický přebytek olova $0,1\leq z\leq0,6$.

Vznález se týká způsobu přípravy monofázového oxidického supravodivého materiálu s vysokou kritickou teplotou a nulovým odporem typicky při při 108 K, s pseudotetragonální krystalovou mřížkou s parametry a=b=0,54 nm a c=3,7 nm tvořenou atomy bismutu, olova, stroncia, vápníku, mědi, popřípadě barya a stříbra a atomy kyslíku o složení odpovídajícímu vzorci

$$(Bi_{1-y}Pb_{y(1+z)})_2Sr_{2+u}Ca_{2+v}Cu_{3+w}O_{10+x}$$

kde $0<y \leq 0,3$, $-0,5 \leq u \leq 0,5$, $0 \leq v \leq 1$, $0 \leq w \leq 1$, $x > 0$.

Oxidické materiály na bázi bismutu tvoří v soustavě Bi-Sr-Ca-Cu-O tři supravodivé fáze. Supravodivá fáze $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$ má kritickou teplotu kolem 22 K a parametr c=2,4 nm, supravodivá fáze $Bi_2Sr_2CaCu_{8+x}$ má kritickou teplotu kolem 80 K parameter c=3,1 nm a supravodivá fáze $Bi_2Sr_2Ca_2O_{10+x}$ má kritickou teplotu okolo 110 K a parametr c=3,7 nm. Poslední jmenovanou fázi nelze obvyklými metodami připravit čistou, ale pouze ve směsi s ostatními dvěma fázemi a s dalšími fázemi nesupravodivými. Částečná náhrada bismutu olovem ve výchozím složení zrychluje růst fáze $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, a stabilizuje ji tak, že získané materiály mohou obsahovat větší díl fáze $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ s malým obsahem fáze $(BiPb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ bez dalších doprovodných fází. Tento malý obsah fáze $(BiPb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ s kritickou teplotou kolem 80 K zhoršuje vlastnosti supravodivého materiálu,protože v materiálu jsou oblasti s kritickou teplotou kolem 110 K přerušovány oblastmi s kritickou teplotou kolem 80 K, takže při teplotách mezi a 110 K není materiál zcela supravodivý. Tím se také zhoršuje i jeho kritická proudová hustota. Tvorbu čisté fáze s kritickou teplotou kolem 110 K bylo zatím možno dosáhnout pouze s částečnou náhradou bismutu olovem a s použitím malého přebytku vápníku a mědi v > 0 a w>0 ve výchozím složení a použitím metody ko-dekompozice dusičnanů kovů a reakce v pevné fázi atmosféře o nízkém tlaku kyslíku anebo reakcí směsi uhličitanů a oxidů potředných kovů v pevné fázi v atmosféře o nízkém tlaku kyslíku s výchozím složením s přebytkem atomů mědi w>0.

Uvedené nedostatky odstraňuje a přípravu čisté fáze s kritickou teplotou kolem 110 K umožňuje způsob přípravy monofázového oxidického supravodivého materiálu s vysokou kritickou teplotu a nulovým odporem typicky při 108 K podle vynálezu. Materiál má pseudotetragonální krystalovou mřížku s parametry a=b=0,54 nm a c=3,7 nm, tvořenou atomy bismutu, olova, stroncia, vápníku mědi, popřípadě barya a stříbra s atomy kyslíku a jeho složení odpovídá vzorci $(Bi_{1-y}Pb_{y(1+z)})_2Sr_{2+u}Cu_{3+w}O_{10+x}$, kde $0<y\leq 0,3, -0,5\leq u\leq 0,5$, $0\leq v\leq 1$, $0\leq w\leq 1$, $x>0$. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se k výchozí směsi oxidů, uhličitanů, dusičnanů nebo oxalátů uvedených kovů přidá před jejich rozkladem a reakcí v pevné fázi nadstechiometrický přebytek olova $0,1\leq z\leq 0,6$, který se při nasledující kalcinaci a tepelném zpracování sníží únikem olova na hodnotu blízkou hodnotě stechiomwtrické z=0.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že umožňuje přípravu monofázového supravodivého materiálu s kritickou teplotou kolem 110 K u kterého je výchozí složení včech kationtů s výjimkou olova namícháno jak v poměru stechiometrickém u materiálu složení $(Bi_{1-y}Pb_{y(1+z)})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, v němž jsou

kationy v poměru 2(1-y) : (2y(1+z)) : 2 : 2 : 3, tak i v poměru s odchylkami od stechiometrie u materiálu složení $(Bi_{1-y}Pb_{y(1+z)})_2Sr_{2+u}Ca_{2+v}Cu_{3+w}O_{10+x}$ kde jsou kationy v poměru $2(1-y):(2y(1+z)):(2+u):(2+v):(3+w)$.

Způsob přípravy supravodivého materiálu podle vynálezu je blíže osvětlen v následujících příkladech.

Příklad 1

Pro účely porovnání supravodivých materiálů byl připraven obvyklým postupem práškové metalurgie reakcí v pevné fázi vzorek č.1 s výchozím složením stechiometrickým $(Bi_{0,9}Pb_{0,1})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ tzn. i se stechiometrickým obsahem olova, y=0. Výchozí práškové suroviny oxid bismutitý, oxid olovnatý, uhličitan vápenatý a oxid měňatý byly v příslušných poměrech homogenizovány a kalciovány na vzduchu při teplotě 780 °C po dobu 96 h. Ze zreagovaného prášku byla vylisována tableta a sintrována v proudícím plynu s parciálním tlakem kyslíku 7 kPa při teplotě 840 °C po dobu 288 h. Měření kritické teploty vzorku č.1 odporovou čtyřbodovou metodou ukázalo, že kritická teplota - počátek přechodu do supravodivého stavu $T_{c,on}$ byla 130 K, kritická tepota střední $T_{c,m}$ byla 111 K a kritická teplota - nulový odpor $T_{c,r=o}$ byla 108 K.

Rentgenová difrakční analýza ukázala, že vzorek č.1 obsahuje dvě fáze, a to supravodivou fázi s T_c 110 K v množství 85 % s supravodivou fázi s T_c 80 K v množství 15 %. Jiná fáze v tomto vzorku nebyla zjištěna. Ani v dalších vzorcích vylisovaných ze stejného materiálu jako vzorek č.1, ale jinak tepelně zpracovaných nevznikla čistá fáze s T_c 110 K.

Příklad 2

Stejným postupem jako jako vzorek č.1 byl připraven vzorek č.2, jehož výchozí složení bylo $(Bi_{0,9}Pb_{0,13})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, tyn. že nadstechiometrický přebytek olova byl z=0,3. Zpracování vzorku bylo stejné jako u vzorku č.1. Změřené kritické teploty vzorku č.2 byly $T_{c,on}$= 130K, $T_{c,m}$= 111 K a $T_{c,r=o}$=108 K. Podle výsledků rentgenové difrakční analýzy obsahoval vzorek č.2 pouze supravodivou fázi s T_c 110 K. U vzorku vylisovaného ze stejného materiálu jako vzorek č.2, ale sintrovaného poloviční dobu, tj. 144 h stačilo již toto zpracování k vytvoření čisté fáze s T_c 110 K.

Příklad 3

Stejným postupen jako vzorek č.1 byl připraven i vzorek č.3 s výchozím složením $(Bi_{0,9}Pb_{0,15})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, tj. nadstechiometrický přebytek olova byl z=0,5. Zpracování vzorku bylo stejné jako u vzorku č.1. Změřené kritické teploty u tohoto vzorku byly $T_{c,on}$=130 K, $T_{c,m}$=109,5 K a $T_{c,R=o}$=106,5 K. Podle výsledků rentgenové difrakční analýzy obsahoval tento vzorek ze supravodivých fází pouze fázi s T_c 110 K, ale doprovázenou stopami fáze Ca_2CuO_3. Ani prodloužené žíhání u vzorku připraveného jako vzorek č.3 stopy fáze Ca_2CuO_3 neodstranilo.

Příklad 4

Stejným postupem jako vzorek č.1 byl připraven vzorek č.4 ale s výchozím složením $(Bi_{0,9}Pb_{0,15})_2Sr_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{10+x}$, tj. nadstechiometrický přebytek olova byl z=0,5 a nadstechiometrické přebytky vápníku a mědi byly v=1 a w=1. Zpracování vzorku bylo stejné jako u vzorku č.1. Změřené kritické teploty byly $T_{c,on}$=130 K, $T_{c,m}$=110 K a $T_{c,R=0}$=108 K. Podle výsledků rentgenové difrakční analýzy obsahoval vzorek pouze supravodivou fázi s T_c 110 K.

Příklad 5

Stejným posupem jako vzorek č.1 byl připraven i vzorek č5, jehož výchozí složení bylo $(Bi_{0,7}Pb_{0,345})_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, tzn. že nadstechiometrický přebytek olova byl z=0,15. Zpracování vzorku bylo stejné jako u vzorku č.1. Změřené kritické teploty tohoto vzorku byly $T_{c,on}$=130 K, $T_{c,m}$=111 K a $T_{c,r=o}$=108 K. Podle výsledků rentgenové difrakční analýzy obsahoval vzorek pouze supravodivou fázi s T_c 110 K.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob přípravy monofázového oxidického supravodivého materiálu s vysokou kritickou teplotou a nulovým odporem typicky při 108 K s pseudotetragonální krystalovou mřížkou s velikostí parametru a=b=0,54 nm, c=3,7 nm, tvořenou atomy bismutu, olova, stroncia, vápníku, mědi, popřípadě barya a stříbra a atomy kyslíku, o složení odpovídajícímu vzorci

$$(Bi_{1-y}Pb_{y(1+z)})_2Sr_{2+u}Ca_{2+v}Cu_{3+w}O_{10+x}$$

kde $0<y\leq0,3$, $-0,5\leq u\leq0,5$, $0\leq w\leq1$, $x>0$,
vyznačující se tím že se ke směsi oxidů, uhličitanů, dusinanů nebo oxalátů uvedených kovů přidá před jejich rozkladem a reakcí v pevné fázi nadstechiometrický přebytek olova $0,1\leq z\leq0,6$, které se při následující kalcinaci a tepelném zpracování sníží účinkem olova na hodnotu blízkou hodnotě stechiometrické z=0.

Konec dokumentu