

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁL MÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

210 432 B

(21) A bejelentés száma: 4820/88
(22) A bejelentés napja: 1988. 06. 08.
(30) Elsőbbségi adatok:
059 848 1987. 06. 09. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 88/02024
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 88/10009

(51) Int. Cl.⁶

H 01 L 39/00

C 01 F 1/00

C 01 G 1/02

(40) A közzététel napja: 1990. 07. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 04. 28. SZKV 95/04

(72) Feltaláló:

Horowitz, Harold Saul, Wilmington, Delaware (US)

(73) Szabadalmas:

E.I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington,
Delaware (US)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Javított eljárás szupravezető anyagok előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya javított eljárás szupravezető anyagok előállítására, amikor is por alakú alapanyagot oxigéntartalmú atmoszférában 1000 °C alatti hőmérsékleten égetnek, és ezzel $M_w A_z Cu_v O_x$ összetételű szupravezető anyagot állítanak elő ahol M jelentése lehet Bi, Tl, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm és Lu, A jelentése lehet bárium, kalcium és stroncium közül legfeljebb kettő, w értéke legalább 1, legfeljebb 2, z értéke legalább 2, legfeljebb 4, v értéke legalább 1, legfeljebb 3, míg x értéke legalább 6, legfeljebb 11,5, az előállítást úgy végézik, hogy az M, A összetevők és a Cu közül legalább egy oxigéntartalmú vegyületét és a

másik kettő alkalmas vegyületét összekeverik, ezzel prekursor anyagot állítanak elő, amelyben a vegyületek mennyiségével az M:A:Cu:O atomarányra a prekursor anyagban a w:z:v:x arányt biztosítják, majd a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában égetik és hűtik. Lényege, hogy a prekursor anyagot vizes oldat száraz anyagaként állítják elő, ahol a vizes oldat készítése céljából réz-karboxilát vagy réz-nitrát vizes oldatát és az A oxidját, vagy hidroxidját vagy peroxidját és M_2O_3 -t, vagy az A hidroxidját és M karboxilátját vagy nitrátját összekeverik, majd a kapott szuszpenziót szárítják és ezzel a prekursor száraz anyagát nyerik.

A találmány tárgya javított eljárás szupravezető anyagok előállítására, amikoris por alakú alapanyagot oxigéntartalmú atmoszférában 1000 °C alatti hőmérsékleten égetünk, és ezzel $M_wA_zCu_vO_x$ összetételű szupravezető anyagot állítunk elő, ahol M jelentése lehet Bi, Ti, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm és Lu, A jelentése lehet bárium, kalcium és stroncium közül legfőljebb kettő, w értéke legalább 1, legfőljebb 2, z értéke legalább 2, legfőljebb 4, v értéke legalább 1, legfőljebb 3, míg x értéke legalább 6, legfőljebb 11,5 az előállítást úgy végezzük, hogy az M, A összetevők és a Cu közül legalább egy oxigéntartalmú vegyületét és a másik kettő alkalmas vegyületét összekeverjük, ezzel prekursor anyagot állítunk alá, amelyben a vegyületek mennyiségével az M:A:Cu:O atomarányra a prekursor anyagban a w:z:v:x arányt biztosítjuk, majd a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában égetjük és hűtjük, amivel az $M_wA_zCu_vO_x$ összetételű szupravezető anyagot nyerjük. Ugyancsak a találmány tárgya az a szupravezető anyagok előállítására szolgáló javított eljárás, amelynél ritkaföldfémre vagy bizmutra vagy talliumra alapozott (ritkaföldfém, bizmut, tallium) – alkáliföldfém – réz – oxigén rendszerű szupravezető kompozíció előállításához prekursor anyagot készítünk, ahol alkáliföldfémként a ritkaföldfémeket az Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb és Lu közül tartalmazó kompozíciónál báriumot, bizmut alapú kompozíciónál stronciumot és szükség szerint kalciumot, tallium alapú kompozíciónál báriumot és szükség szerint kalciumot alkalmazunk.

Az elmúlt évek egyik lényeges előremutató tudományos felismerése az a megállapítás, hogy a ritkaföldfémek, a réz és a bárium oxidjaiból álló rendszerekben viszonylag magas kritikus hőmérsékletű szupravezetés lehetséges.

Az alapfelismerést Bednorz és Müller cikke tartalmazza (*Z. Phys.*, B64, 189 – 193, 1986), amely szerint a lantán-, báriumot, rezet és oxigént tartalmazó keverékből 25 megfelelő módon olyan kerámia jellegű anyag állítható elő, amely mintegy 35 K kritikus hőmérséklet alatt szupravezető jellemzőket mutat. Az előállítás során bárium-, lantán- és réz-nitrát vizes oldatából ülepítéssel módszerrel mintákat készítettek, amikor is a megfelelő arányban összekevert sókhoz precipitációs ágensként oxálsavat adagoltak.

Chu és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 405 – 407, 1987) arról számoltak be, hogy La_2O_3 , CuO és $BaCO_3$ szilárd fázisú reakciójával nyomás alatt a La–Ba–Cu–O rendszerben olyan összetételű anyagot sikerült előállítaniuk, amelynek kritikus hőmérséklete 40 K fölött volt. Az elegyet redukáló atmoszférában kezelték. Ugyanez a szerzői kollektíva egy másik közleményében (*Science*, 235, 567–569, 1987) 52,5 K kritikus hőmérsékletű szupravezető anyag előállítását ismertette, amikor is hidrosztatikus nyomás alkalmazásával $(La_{0,9}Ba_{0,1})_2CuO_{4,y}$ összetételű vegyületet képeztek, amelynél y értékére nem adtak pontos határokat. Azt állítják, hogy a viszonylag nagy átmeneti hőmérséklet kialakulásáért a $KzNiF_4$ típusú szerkezettel jellemzett réteges struktúra a felelős. További megállapításuk,

hogy a 100%-ig terjedő részarányban jelen levő K_2NiF_4 típusú struktúrában nyert kis szintű diamagneses jellel a lantánból, báriumból, rézből és oxigénből összetevődő, a szakirodalomban LBCO vagy La–Ba–Cu–O jelöléssel említett anyagrendszerben a szupravezetés pontos lokalizációja válik lehetővé.

Cava és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 408–410, 1987) olyan eljárást mutattak be, amellyel $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$ összetételű rendszerben mintegy 36 K kritikus hőmérsékletű szupravezető tulajdonságú anyag állítható elő, ha nagy tisztaságú $La(OH)_3$, $SrCO_3$, és CuO port kevernek össze, és az elegyet néhány napon keresztül levegő jelenlétében mintegy 1000 °C hőmérsékleten hevítik. A hevítéshez kvarc edényeket használtak.

Rao és társai (*Current Science*, 56, 47 – 49, 1987) olyan anyagkeverékek szupravezető jellemzőit kutatták, amelyek szerkezetét alapvetően az $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$, az $La_{1,85}Ba_{0,15}CuO_4$, az $La_{1,8}Sr_{0,1}CuO_4$, továbbá az $(La_{1-x}Pr_x)_{2-y}Sr_yCuO_4$, valamint az $(La_{1,75}Eu_{0,25})Sr_{0,2}CuO_4$ összetételű vegyületek jelenléte határozza meg.

Bednorz és társai (*Europhys. Lett.*, 3, 379–384, 1987) a Ba–La–Cu–O rendszerekre jellemző nagy kritikus hőmérsékletű szupravezetés magyarázata céljából szuszceptibilitásméréseket végeztek. Megállapították, hogy ezekben a rendszerekben a szupravezető fázist alapvetően az $La_{1-x}(Ba,Sr,Ca)_xO_{4-y}$ összetételű komponens hordozza, amelyre a tetragonális, K_2NiFe_4 típusú kristályszerkezet jellemző. Itt x általában 0,15 körüli értéket vesz fel, míg y az oxigénhiány mértékét (a vakanciát) mutatja.

Wu és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 908–910, 1987) az Y–Ba–Cu–O rendszerekben ugyancsak a szupravezető fázis jelenlétét észlelték, mégpedig a mintegy 80 és 93 K közötti tartományba eső kritikus hőmérsékletekkel. A vizsgált vegyületeket olyan $(Y_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-y}$ névleges összetételű anyagokként állították elő, ahol x értéke mintegy 0,4 volt. Az előállítás Y_2O_3 , $BaCO_3$ és CuO megfelelő mennyiségeinek összekeverése után szilárd fázisú reakció végrehajtásával történt, mégpedig a hivatkozott, Chu és társai által javasolt módszerrel (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 405–407, 1987). Ennek az a lényege, hogy az oxidokat 2 Pa nyomású redukált oxigénatmoszférában 6 órán keresztül tartó kiégetésnek vetették alá, aminek hőmérséklete nagyjából 900 °C volt. A reakciókeveréket porították, majd újból kiégették. Az ily módon teljes térfogatában reakcióba vitt elegyet 0,5 cm átmérőjű hengerekké préselték, majd 24 órán keresztül az anyagot 925 °C hőmérsékleten szinterelték. A szerkezeti vizsgálatok bizonyossága szerint összetett, többszörös fázisok keletkeztek.

Hor és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 911–912, 1987) azt bizonyították be, hogy a nyomás változtatása csak kis mértékben befolyásolja a Wu és társai által bemutatott Y – Ba – Cu – O rendszerekre jellemző kritikus hőmérsékletet, vagyis a nyomásnak a szupravezető tulajdonságokra gyakorolt hatása korlátos.

Sun és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 1574–576, 1987) olyan Y–Ba–Cu–O rendszerekre vonatkozó kutatásaikat foglalták össze, amelyek 90 K körüli kritikus hőmérséklettel mutatnak szupravezető átmenetet. A

mintákat nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid keverékéből állították elő. A por alakú nyersanyagokat etanolban vagy vízben keverték össze, majd a homogenizált szuszpenziót 100 °C hőmérsékletre melegítették, amivel az oldószert belőle eltávolították. Ezt követően két eljárás szerint hőkezelést végeztek, mégpedig az elsőben a mintákat platina téglában levegő jelenlétében először 6 órán keresztül 850 °C hőmérsékleten égették, majd további 6 órára a hőmérsékletet 1000 °C értékre emelték. Az első kiégetést követően a minták sötétzöld port alkottak, míg a második eredményeként igen porózus, fekete színű szilárd anyaggá alakultak át. A második hőkezelési eljárásban a porkeveréket mintegy 8-10 órán keresztül 1000 °C hőmérsékleten izzították, majd őrölték. A kapott porból hidegen mintegy 1 cm átmérőjű és kb. 0,2 cm vastag korongokat préseltek. A kétféle módon elkészített minták szupravezető jellemzőit megvizsgálták és megállapították, hogy azok nagyjából azonosak voltak. A kapott termék szerkezete a röntgendiffrakciós elemzés szerint a többszörös fázisból tevődtek össze.

Cava és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 1676–1679, 1987) vizsgálataiból az következik, hogy az Y–Ba–Cu–O rendszerekben a szupravezető fázis ortogonális rombos, deformálódott, oxigénhiányos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-d}$ összetételű perovszkitot képez, 25 ahol d értéke 2,1 körül van. A porított anyag röntgendiffrakciós kutatása a porra jellemző alakzatot és a fázisra vonatkozó rácsparamétereket eredményezett. Az $\text{MBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű egyedi fázist a következő módon állították elő: nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid keverékét őrölték, majd mintegy 1 napon keresztül 950 °C hőmérsékleten hevítették. A kapott anyagot ezt követően pelletté préselték, oxigénáramban 16 órán keresztül szinterelték, majd továbbra is ezt az oxigénatmoszférát fenntartva 200 °C hőmérsékletre hűtötték le és ezt követően távolították el a kemencéből. Ha ennek a kezelésnek a kiegészítéseként egy további fél napon át a mintákat 700 °C hőmérsékleten tartották, ezzel a megvizsgált szupravezető jellemzőkben javulást észleltek.

Takita és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L506 – L507, 1987) azt mutatták be, hogy szilárd fázisú reakciók lefolytatásával az Y – Ba – Cu rendszerek némelyikében mintegy 90 K kritikus hőmérséklettel jellemzett szupravezető átmenetet mutató összetevők keletkeznek. A minták előállítása céljából nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid keverékét őrölték, majd a keveréket oxigénatmoszférában legalább 3 órán keresztül mintegy 950 °C hőmérsékleten izzították. A kapott keveréket ezt követően 10 mm átmérőjű korongokká préselték és utána 950 °C és 1000 °C közötti hőmérsékleten ugyancsak oxigénatmoszférában mintegy 3 órán keresztül végső szinterelésnek vetették alá.

Takabatake és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L502 – 503, 1987) nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid megfelelően választott arányú keverékeiből $x = 0,1, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5,$

0,6, 0,8 és 0,9 értékekkel jellemzett $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-2}$ összetételű mintákat készítettek. A keverékeket korong alakú testekké préselték, majd 900 °C hőmérsékleten levegőn 15 órán keresztül szinterelték. A vizsgálatok szerint az $x = 0,4$ értékkel jellemzett mintánál volt a legélesebb átmenet megfigyelhető, a kritikus hőmérséklet mintegy 96 K volt.

Syono és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L498–L501, 1987) $\text{Y}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Cu}_3\text{O}_{2,22}$ összetételű szupravezető tulajdonságú anyagból mintákat készítettek, amelyekre 88 K-nál magasabb kritikus hőmérséklet volt jellemző. A mintákat 4 N Y_2O_3 , 3 N BaCO_3 és 3 N CuO összekeverésével kapták, ezt követően égették. Égetés előtt 1000 °C hőmérsékleten 5 órán keresztül hevítették a keveréket, majd őrölték, 15 órán keresztül levegő jelenlétében 900 °C hőmérsékleten égették, majd a kemencében 20 szobahőmérsékletre hagyták lehűlni. A közleményből kitűnik, hogy lényegében egyenértékű eredmények voltak nyerhetők akkor, ha a 4N Y_2O_3 koncentrált nitrátoldatából, GR fokozatú $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ oldatból és $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ oldatból indultak ki.

Takayama-Muromachi és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L476–L478, 1987) több mintából álló sorozatot készítettek elő, amikor feladatuk az Y–Ba–Cu–O rendszerekben keletkező szupravezető fázis azonosítását tűzték ki. A nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid megfelelően választott arányú keverékeit achát mozsárban homogenizálták, majd 1173 + 2 K hőmérsékleten 48–72 órán át izzították. Az így kapott anyagot porították, szerkezeti felépítését röntgendiffrakciós vizsgálattal állapították meg. Végeredményként kitűnt, hogy a szupravezető tulajdonságokért alapvetően az $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ összetételű anyagból álló fázis volt felelős, ahol x értéke 0,6 és 0,7 között volt.

Hosoya és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L456–L457, 1987) azt mutatták be, hogy az L–Ba–Cu–O rendszerekben, ahol L jelentése Tm, Er, Ho, Dy, Eu vagy Lu, szintén lehetséges szupravezető anyagok előállítása. A 99,9%-os tisztaságú lantanoxidot porított réz-oxid és bárium-karbonát megfelelő mennyiségeivel összekeverték, majd a keveréket levegő jelenlétében égették. A kapott porszerű anyagot őrölték, pelletté préselték és újból kiégették.

Hirabayashi és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L454 – L455, 1987) $\text{Y}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{CuO}_{3-x}$ névleges összetételű szupravezető tulajdonságú mintákat készítettek vizes nitrátoldatból történő együttes kicsapattal. Precipitációs ágensként oxálsavat használtak, amivel bárium, ittrium és réz oldhatatlan vegyületeit képezték, mégpedig állandó 6,8 pH érték mellett. A precipitátumot dekompozíció és szilárd fázisú reakció lefolytatása céljából levegő jelenlétében mintegy 900 °C hőmérsékleten hozzávetőlegesen 2 órán keresztül égették. A kiégetéssel kapott anyagot porították, hidegen pelletté préselték, majd ugyancsak levegő jelenlétében hozzávetőlegesen 900 °C hőmérsékleten mintegy 5 órán át szinterelték. A beszámoló szerint úgy tapasztalták, hogy a kapott anyag lényegében egyetlen, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ összetételű fázisból állt. A diffrakciós vizsgálatok szerint

tetragonális szimmetriájú szerkezet jött létre. Ekino és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L452–L453, 1987) arról számoltak be, hogy az $Y_{1,1}Ba_{0,9}CuO_{4-y}$ névleges összetételű anyagból szupravezető minták állíthatók elő, ha nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid megfelelően választott arányú keverékeket mintegy 1 órán keresztül homogenizálják, a keveréket 14 MPa nyomáson pelletté préselik, majd hozzávetőlegesen 3 órán keresztül levegő jelenlétében 1000 °C hőmérsékleten szinterelik.

Akimitsu és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L449 – L451, 1987) beszámolójukban ($Y_{1-x}Ba_x$) $2CuO_{4-y}$ névleges összetételű szupravezető tulajdonságú minták készítését ismertették. A próbatesteket nagy tisztaságú porított ittrium-trioxid, bárium-karbonát és réz-oxid megfelelően választott arányú keverékeiből állították elő, éspedig préselés után levegőben 1000 °C hőmérsékleten 3 órán keresztül folytatott égetéssel. Néhány mintát több órán keresztül oxigén, illetve szén-dioxid atmoszférában tovább égettek. A szerzők azt állapították meg, hogy az oxigénatmoszférában tovább égetett mintáknál a szupravezető állapotba való átmenet nagyobb hőmérsékleten kezdődött meg, mint az utókezelés nélkül készített anyagoknál, de az átmenet maga szélesebb hőmérséklettartományt ölelt fel.

Semba és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L429 – L431, 1987) olyan szupravezető tulajdonságú, $Y_xBa_{1-x}CuO_{4,d}$ összetétellel jellemzett (itt $x = 0,4$ és $x = 0,5$) minták előállítását mutatták be, amelyek kiindulási alapja nagy tisztaságú porított ittriumtrioxid, bárium-karbonát és réz-oxid megfelelően választott arányú keveréke volt. A keverékekben lejátszódó szilárd fázisú reakció lefolytatása céljából az anyagot néhány órán keresztül 950 °C hőmérsékleten égették, a kapott anyagot porították, majd korongokká préselték. Ezt követően 1100 °C hőmérsékleten a korongokat oxigénatmoszférában mintegy 5 órás izzítással kiegészítő hőkezelésnek vetették alá. A szerzők a szupravezetést mutató fázist úgy azonosították, hogy az fekete színű, 1:2:3 arányban Y:Ba:Cu atomösszetételű anyag volt, amelyre a szupravezetés kritikus hőmérséklete nagyjából 90 K-nak adódott. A röntgendiffrakciós vizsgálatok tetragonális szimmetriájú szerkezetet igazoltak.

Hatano és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L374 – L376, 1987) 99,9%-os tisztaságú $BaCO_3$, 99,99%-os tisztaságú Y_2O_3 és 99,9%-os tisztaságú CuO megfelelő arányú keverékeiből kiindulva $Ba_{0,7}Y_{0,3}Cu_xO_x$ összetételű, szupravezető tulajdonságokat mutató anyagot állítottak elő. Ebből a célból az alapanyagok keverékét 1000 °C hőmérsékleten alumínium-trioxid csónakban 10 órán keresztül kalcinálták, miközben a kemencén oxigént áramoltattak át. A leírt eljárással jól összeszinterelődött fekete színű tömböt kaptak.

Hikami és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L347–L348, 1987) Ho-Ba-Cu alapú vegyes oxid készítését mutatják be, amelynél a szupravezetésbe való átmenet 93 K hőmérsékleten kezdődik meg, az elektromos ellenállás 76 K hőmérsékleten szűnik meg. A mintát 850 °C hőmérsékleten végzett mintegy 2 órás kiegészítéssel Ho_2O_3 , $BaCO_3$ és CuO olyan arányú keverékeiből

készítették el, amelyben a Ho : Ba : Cu mennyiségi arány 0,246 : 0,336 : 1 volt. A mintát ezt követően téglatest alakra préselték és 800 °C hőmérsékleten 1 órán át szinterelték. A kapott minta alapvetően fekete színű volt, de kis területen zöld színű részt is tartalmazott.

Matsushita és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L332 – L333, 1987) $Ba_{0,5y}O_{0,5}Cu_xO_x$ összetételű szupravezető tulajdonságokat mutató minták előállításáról 20 számoltak be, amikor is 99,9%-os tisztaságú $BaCO_3$, ugyancsak 99,9%-os tisztaságú CuO és 99,99%-os tisztaságú Y_2O_3 megfelelő arányú keverékeiből kiindulva állítottak elő a vizsgálatok szerint a keresett tulajdonságokat mutató anyagot. Ebből a célból az alapanyagok keverékét 1000 °C hőmérsékletű kemencében 11 órán keresztül kalcinálták, miközben a kemencén oxigént áramoltattak át. A kapott keveréket porították, 25 majd hidegen korongokká préselték. A korongokat 900 °C hőmérsékleten 4 órán keresztül szinterelték a kiegészítéshez alkalmazott oxigénatmoszférában. A kalcinált anyag fekete színű volt és a szinterelés után is ilyen maradt. A szupravezetésbe való átmenet hőmérsékletét mintegy 100 K-ben állapították meg.

Maeno és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L329–L331, 1987) szupravezető 30 tulajdonságú vegyes Y-Ba-Cu oxidok előkészítését ismertették. Ebből a célból a 99,99 %-os tisztaságú Y_2O_3 , $BaCO_3$ és CuO porokból mozsárban homogenizált keveréket hoztak létre. A keveréket mintegy $98 \cdot 10^4$ Pa nyomáson hidegen préselték és így 10–15 perc alatt nagyjából 12 mm átmérőjű pelletet nyertek. Ezek fekete tömböcskék voltak. A hőkezelést magát két lépésben, levegő jelenlétében végezték. Először a pelletet vízszintes csőkemencében mintegy 800 °C hőmérsékleten nagyjából 12 órán keresztül égették, majd a kemence tápellátását kikapcsolták és az anyagot hagyták a belső térben lehűlni, nagyjából 200 °C hőmérsékletre. Ekkor a pelletet a kemencéből kivették. A kemence középponti tartományában a mintáknak mintegy a fele zöld színű volt, míg a középponttól távolabb fekvő minták feketék maradtak. Az elhelyezés és a szín közötti erős kapcsolatot a szerzők azzal magyarázták, hogy éppen 800 °C hőmérséklet kellett a kívánt reakció lefolytatásához. A pelletet 1200 °C hőmérsékleten mintegy 3 órán keresztül tovább égették, majd hagyták a kemencét lehűlni. Az első hőkezelési lépésben zöld színt kapott pellet igen kemény szilárd anyagot képezett, míg az első lépésben feketén maradt pellet kisebb-nagyobb mértékben megolvadt. A kapott minták közül három mutatta a szupravezetésbe való átmenetet, mégpedig mintegy 90 K kezdeti hőmérséklettel.

Iguchi és társai (*Jn. J. Appl. Phys.*, 26, L327 – L328, 1987) sztöchiometrikus arányban nagy tisztaságú porított ittrium-trioxidot, bárium-karbonátot és réz-oxidot keverték össze, a keverékeket 900 °C, illetve 1000 °C hőmérsékleten szinterelték, mégpedig levegő jelenlétében. Beszámolójuk szerint szupravezető tulajdonságokkal jellemzett $Y_{0,8}Ba_{1,2}CuO_y$ összetételű anyagot kaptak.

Hosoya és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L325 –

L326, 1987) L – M – Cu – O rendszerekben, ahol L jelentése Y, Lu, Yb, La, Ho és Dy, míg M jelentése Ba, illetve tetszőleges arányú Ba + Sr keverék, szupravezető tulajdonságú mintákat készítettek, amihez 99,9%-os tisztaságú ritkaföldfém-oxidokat, réz-oxidot, stroncium- és/vagy bárium-karbonátot megfelelő arányban porított formában összekevertek, majd levegő jelenlétében mintegy 900 °C hőmérsékleten kiégették. Ily módon zöld színű port kaptak. A port pelletté préselték, majd levegő jelenlétében fekete szín eléréséig égették.

Takagi és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L320–L321, 1987) Y-Ba-Cu rendszerekben állítottak elő különböző szupravezető tulajdonságú mintákat. Ebből a célból nagy tisztaságú porított ittrium-trioxidot, bárium-karbonátot és réz-oxidot kevertek össze a kívánt összetételnek megfelelő arányokban, nagyjából 1000 °C hőmérsékleten szilárd fázisú reakciót folytattak le, a kapott anyagot megint keverték, majd néhány órán keresztül immár hozzávetőlegesen 1100 °C hőmérsékleten hőkezelésnek vetették alá. A minták egy része mintegy 95 K kezdeti hőmérséklettel szupravezetést mutatott, és ezekre a mintákra a mérések eredményei szerint az $(Y_{0,9}Ba_{0,1})CuO_y$ névleges összetétel volt jellemző.

Hikami és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L314–L315, 1987) Y-Ba-Cu-O összetételű rendszerekben állítottak elő különböző szupravezető tulajdonságú mintákat. Ebből a célból nagy tisztaságú porított ittrium-trioxidot, bárium-karbonátot és réz-oxidot kevertek össze a kívánt összetételnek megfelelő arányokban, levegő jelenlétében a keverékeket nagyjából 800 °C, illetve 900 °C hőmérsékletre hevítették, hozzávetőlegesen 2–4 órán keresztül égették, majd az anyagot $4 \cdot 10^5$ Pa nyomáson pelletté préselték. A pelletet 2 órási időtartamra 800 °C hőmérsékletű térbe helyezték ahol levegő jelenlétében újbóli hevítéssel szinterelték.

Bourne és társai (*Phys. Letters, A* 120, 494 – 496, 1987) Y-Ba-Cu-O rendszerekben állítottak elő $Y_{2-x}Ba_xCuO_4$ névleges összetételű, adott esetben szupravezető tulajdonságú mintákat. Ebből a célból nagy tisztaságú finomra őrölt ittrium-trioxidot, bárium-karbonátot és réz-oxidot kevertek össze a kívánt összetételnek megfelelő arányokban, a keveréket pelletté préselték, majd oxigénatmoszférában 1082 °C hőmérsékleten szinterelték. Azoknál a mintáknál tudtak szupravezetést megállapítani, amelyekre x értéke $x \approx 0,8$ volt.

Moodenbaugh és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 1885–1887, 1987) mintegy 90 K kritikus hőmérséklettel szupravezető tulajdonságokat mutató anyag előállításáról számoltak be olyan többfázisú szerkezetekben, amelyeket a $Lu_{1,8}Ba_{0,2}CuO_4$ névleges összetétel jellemezte. Az előállítást úgy végezték, hogy szárított lutécium-trioxidot, a szövegben $BaCP_3$ összetétellel jellemezett anyagot, valószínűleg bárium-karbonátot ($BaCO_3$), valamint teljesen oxidált réz-oxidot összekevertek, a kapott keveréket összeőrölték, achát mozsárban homogenizálták és mintegy fél napon keresztül levegő jelenlétében platina tégelyben 1000 °C hőmérsékleten égették. A kapott anyagot újból megőrölték, belőle pelletet készítettek. Az így tömörített anyagot

levegő jelenlétében 1100 °C hőmérsékleten megintcsak platina tégelyben 4-12 órás időtartammal kiégették. Ugyanekkor csak 1000 °C hőmérsékleten kiégették, illetve 1200 °C hőmérsékletre hevített mintákat is készítettek, amelyekben szupravezetés nem volt észlelhető.

Hor és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 1891–1894, 1987) olyan 90 K körüli kritikus hőmérsékletű szupravezető anyag előállításáról számoltak be, amelyet az $ABa_2Cu_3O_{6+x}$ névleges összetétel jellemezte, ahol A olyan keveréket jelent, amelyben Y mellett La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er és Lu közül legalább egy volt. A mintákat La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er és Lu szeszkvioxidjainak megfelelő arányú keverékéből, valamint bárium-karbonátból és réz-oxidból szilárd fázisú reakcióval szintetizálták, mégpedig a Chu és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 58, 405, 1987), valamint a Chu és társai (*Science*, 235, 567, 1987) által ismertetett módszerrel.

A Palmoor és társai szerkesztésében megjelent "Processing of Crystalline Ceramics" (Plenum Press, New York, 1978) című könyv 67 – 76. oldalán Morgan megállapításában az a kijelentés található, hogy kerámia anyagok előállítása esetén, amikor a közvetlen szintézis módszere nem követhető, az együttes precipitáció alkalmazása, mégha molekuláris szinten nem is biztosít teljes homogenitást, az oxidok golyósmalomban történő őrlésével szemben ugyan nagyobb veszteségekkel jár, de a további eredmények szempontjából feltétlenül igen előnyös, ezért tekintetbe veendő. A könyv megállapításai közé tartozik, hogy kalcium, stroncium, lítium és a ritkaföldfémek oxidjainak továbbá az átmeneti fémek forró nitrátos vagy acetátos oldatainak felhasználása biztosítja a kálium-nikkel-fluorid típusú vagy perovszkit szerkezetű anyagok előállítását.

C. Michel és társai (*Z. Phys. B. – Condensed Matter*, 68, 421, 1987) a $BiSr-Cu-O$ összetételű rendszerben előállítható szupravezető anyagok készítéséről számoltak be, amikor is lényegében $Bi_2Sr_2Cu_2O_{7+d}$ összetételű kompozíciókat nyertek. Ebben az esetben a tiszta fázist az említett $Bi_2Sr_2Cu_2O_{7+d}$ összetétel jellemezte. A röntgendiffrakciós elemzés tanúsága szerint ez az anyag inkább perovszkit jellegű, az elektrondiffrakciós képe ortogonális rombos perovszkit típusú alrácstól igazol, amelyre az $a = 0,532$ nm, $b = 2,6$ nm és $c = 4,88$ nm rácsparaméterek jellemzők. Ezt a kompozíciót rendkívül tiszta oxidokból készítették, a szupravezető állapotba való átmenet középponti hőmérséklete mintegy 22 K-nek adódott, az ellenállásmérés az ellenállás zérus értékét 14 K hőmérsékleten mutatta ki. Amikor a mintákat kereskedelmi forgalomban beszerezhető szokásos tisztaságú oxidokból készítették, a szupravezető állapotba való átmenetre a 7 K középponti hőmérséklet adódott. Az előállítás során a Bi_2O_3 , CuO és $SrCO_3$ porokat levegő jelenlétében mintegy 12 órán keresztül 800 °C hőmérsékleten tartották, majd 900 °C hőmérsékleten 2 órán át szinterelték és gyors hűtéssel alakították ki az anyag végső szerkezetét.

Akimitsu és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L2080, 1987) a Bi-Sr-Cu-O összetételű rendszerben előállítható szupravezető anyagok készítését mutatják be, ahol a szupravezető állapotba való átmenetre mintegy 80 K

átalakulási hőmérséklet adódott. Az előállítás során $8i_2O_3$, $SrCO_3$ és CuO vegyületek alaposan kiszárított porait kikeverték, majd mintegy $880^\circ C$ hőmérsékleten hozzávetőlegesen 12 órán keresztül levegő jelenlétében égették.

H. Maeda és társai (*Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L209, 1988) a Bi-Sr-Cu-O összetételű rendszerben előállítható szupravezető anyagok készítését ismertetik, amikor is nagyjából $BiSrCaCu_2O_x$ összetételű kompozíciót nyernek, amelynél a szupravezető állapotba való átmenet kritikus hőmérsékletére (T_c) $105 K$ körüli érték adódott. A mintákat Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$ és CuO porok mintegy $800... 870^\circ C$ hőmérsékleten történő nagyjából 5 órás időtartamú kalcinálásával állították elő. Az anyagokat ezt követően újra őrölték, hidegen, pelletté préselték, kb. $2 \cdot 10^9 Pa$ nyomást alkalmazva mintegy $870^\circ C$ hőmérsékleten szinterelték, amihez levegővel vagy oxigénnel töltött kemencét használtak és végül a szinterelt anyagot a kemencén belül hagyták, amíg szobahőmérsékletre le nem hűlt.

Ugyancsak ismertté vált olyan szupravezető rendszerek kialakítása, amelyeket a $Bi_xSr_bCa_cCu_3O_x$ névleges összetétellel lehet jellemezni. Ezeknél az anyagoknál a értéke mintegy 1,0 és 3,0 között van, b a kb. 3/8... 4,0 tartományba esik, c-re a mintegy 3/16... 2,0 értéktartományt adták meg, továbbá x-re az $x = 1,5a + b + c + y$ feltételt teljesül, ahol y értéke 2,0 és 5,0 között van, de a b + c érték legalább mintegy 3/2, legfeljebb mintegy 5,0. Ezeknél az anyagoknál a szupravezető állapotba való átmenetre a $70 K$ kritikus hőmérséklet jellemző, de ennél nagyobb értékeket is mértek. Az ismertté vált megoldások között szerepel a $Bi_2Sr_{3-z}Ca_zCu_2O_{8+w}$ összetételű anyag, ahol z-re a mintegy 0,1... 0,9 értéktartomány teljesül, előnyösen a 0,4... 0,8 értékeket biztosítják, míg w mintegy 0-nál nagyobb, de mintegy 1-nél kisebb értékeket vehet fel. M. A. Subramanian és társai egy későbbi közleményükben (*Science*, 239, 1015, 1988) ugyancsak annak a $Bi_2Sr_{3-z}Ca_zCu_2O_{8+w}$ összetételű anyagnak az előállítását mutatják be, amely megállapításuk szerint szupravezető tulajdonságokat mutat. Az előállításához a szerkezetet alkotó fémek Bi : Sr : Ca : Cu atomarányára a 2 : 2 : 1 : 3 arány biztosítására megfelelő mennyiségben Bi_2O_3 -t, $CaCO_3$ -t, $SrO_2/Sr(NO_3)_2$ -t és CuO -t kevernek össze, miután a kapott keverékből kristályokat növesztenek. A keveréket mintegy $850^\circ C$ és mintegy $900^\circ C$ közötti hőmérsékletre hevítik, ezt a hőmérsékletet nagyjából 36 órán át tartják, majd ezt követően az anyagot $1^\circ C/perc$ ütemben lehűtik.

L. F. Schneemeyer és társai (*Nature*, 332, 422, 1988) alkálifém kloridjával készített folyasztszer alkalmazását mutatják be a Bi-Sr-Ca-Cu-O típusú rendszerekben kristálynövesztéses módszerre épülő olyan eljárásban, amelynek szintén az a célja, hogy szupravezető tulajdonságú anyagokat állítsanak elő. Nagy tisztaságú Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $Ca(OH)_2$ és CuO anyagokat fokozatosan $800^\circ C$ és $850^\circ C$ közötti hőmérsékletre hevítettek fel, ezzel előreagáltatott Bi-Sr-Ca-Cu-O típusú rendszert hoztak létre, a felhevítés közben közbenső őrleést alkalmaztak. Az így előkészített keve-

rékből mintegy 10... 50 tömeg%-ot, továbbá nátrium-, kálium- vagy más alkálifémkloridot tartalmazó keveréket téglébe helyeztek, ezt olvadáspontja fölé hevítették, és mintegy $1... 10^\circ C/perc$ ütemet tartva lehűtötték.

S. Kondoh és társai (*Solid State Comm.*, 65, 1329, 1988) azt bizonyították, hogy mintegy $20 K$ kritikus hőmérséklettel lehetséges szupravezető anyag előállítása TI-Ba-Cu-O típusú rendszerekben. Az anyag előállítása céljából Ti_2O_3 , BaO és CuO keverékét 12 órán keresztül mintegy $650^\circ C$ hőmérsékleten hevítették, a keveréket ezt követően őrölték, pelletté préselték és további 20 órán keresztül mintegy $700^\circ C$ hőmérsékleten izzították.

Z. Z. Sheng és társai (*Nature*, 332, 55, 1988) továbbá Z. Z. Sheng és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 60, 937, 1988) szintén a TI-Ba-Cu-O típusú rendszerekben lehetséges szupravezetést bizonyították. Olyan mintákat készítettek, amelyeknél a szupravezetés $90 K$ hőmérsékletnél jelentkezett, az ellenállás pedig mintegy $81 K$ hőmérsékleten szűnt meg. A minták előállítása céljából achát mozsárban megfelelő mennyiségben $BaCO_3$ és CuO porokat kevertek össze. A kapott keveréket levegő jelenlétében mintegy 24 órán keresztül $925^\circ C$ hőmérsékleten tartották, miközben az anyagot többször őrölték. Ezzel végül is igen egyenletes szemcsézettségű, fekete színű vegyes Ba-Cu oxidot nyertek, amelyet Ti_2O_3 megfelelő mennyiségével kevertek ki. Az így készített keveréket gondosan megőrölték, majd mintegy 7 mm átmérőjű 5 és 1... 2 mm vastag pelletté préselték. A pelletet tokos kemencébe rakták, amelyben a belső tér hőmérsékletét $880^\circ C$ és $910^\circ C$ közötti értékre emelték, és folyamatos oxigénáramlás fenntartása mellett az anyagot mintegy 2...5 percen keresztül izzították. Ennek eredményeként kis mértékben a pellet megolvadt, majd azt a kemencéből kivették és hagyták levegőn szobahőmérsékletre lehűlni. A viszonylag gyors hűtési folyamat végén szemrevételezéssel állapították meg, hogy világossárga folyadék mellett fekete színű, részben megolvadt porózus anyag keletkezett, amely a bárium és a réz oxidjából képződött. A hevítés közben fekete füst képződését is megfigyelték, amely a Ti_2O_3 elpárolgásának volt bizonyítéka.

Z. Z. Sheng és társai (*Nature*, 332, 138, 1988) a TI-Ba-Ca-Cu-O rendszerekben mutatták ki a szupravezetés lehetőségét. Beszámolójuk szerint a minták mintegy $120 K$ hőmérsékleten kezdtek szupravezetővé válni, mintegy $100 K$ hőmérsékleten következett be a teljes átmenet, az ellenállás megszűnése. A minták előállítása céljából megfelelő mennyiségben Ti_2O_3 , CaO és $BaCuO_4$ porokat kevertek, majd őrölték össze. A homogenizált anyagot mintegy 7 mm átmérőjű és nagyjából 1... 2 mm vastag pelletté préselték. A pelletet tokos kemencébe rakták és mintegy 3... 5 perces időtartammal folyamatosan fenntartott oxigénáramban mintegy $880^\circ C$ és mintegy $910^\circ C$ közötti hőmérsékleten égették. A kapott mintát ezt követően a kemencéből kivették és levegőn hagyták viszonylag gyorsan lehűlni.

R. M. Hazen és társai (*Phys. Rev. Lett.*, 60, 1657, 1988) szintén a már említett TI-Ba-Ca-Cu-O típusú

rendszerekben $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, illetve $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ összetételű szupravezető tulajdonságú mintákat állítottak elő. Az előállítás úgy történt, hogy Ti_2O_3 , CaO és BaCu_3O_4 , valamint $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$ összetételű anyagokat teljes mértékben összekevertek, a keveréket őrölték és pelletté préselték. A pelletet kvarcból készült tégelybe helyezték és a tégelyt tokos kemencébe helyezték, amelyet előzetesen 880°C és 910°C közötti hőmérsékletre hevítettek. A mintákat folyamatos oxigénáramot fenntartva mintegy 3...5 percen át égették ki, majd a kemence belső terét mintegy 1...1,5 óra alatt hűtötték le szobahőmérsékletre.

Subramanian és társai (*Nature*, 332, 420, 1988) szupravezető fázist észleltek olyan Ti-Ba-Ca-Cu-O típusú rendszerekben, amelyeket Ti_2O_3 , CaO_2 vagy CaCO_3 , BaO_2 és CuO porainak szilárd fázisú reakcióba vitelével állítottak elő. A reakciót 850°C ... 910°C hőmérsékleten futtatták le, levegő jelenlétében, az anyagot hermetizálásnak 15 perc és 3 óra közötti időtartamokra tették ki.

Az ismertté vált megoldásokkal előállított szupravezető anyagok általában több fázist tartalmaznak, belőlük sok esetben nehéz a kívánt tulajdonságokkal jellemzett összetevők kiválasztása. Ugyancsak nehézséget okoz, hogy az előállítás folyamatában többszörös felhevítésre, esetleg többszörös őrlésre van szükség.

A szupravezető tulajdonságú anyagok előállítása iránti egyre növekvő érdeklődés váltotta ki az igényt olyan eljárás kidolgozására, amely az ismertekhez képest egyszerűbben hajtható végre.

A találmány célja a felmerült igényt kielégítő eljárás létrehozása. Felismertük, hogy szuszpendált szilárd anyagból készített igen finom eloszlású prekursor por alapján nagy homogenitású szupravezető tulajdonságú anyagkeverékek állíthatók elő égetéssel és ez a technika levegő vagy oxigénatmoszféra fenntartása mellett lényegében egyetlen fázisból álló anyagot eredményez.

Feladatunk ennek megfelelően olyan eljárás kidolgozása, amelynek segítségével lényegében egyetlen fázisból álló, tisztítást gyakorlatilag nem igénylő, viszonylag magas, 90°K körüli kritikus hőmérsékletű szupravezető anyag állítható elő, mégpedig az ismeretknél egyszerűbb eljárással.

A kitűzött feladat megoldásaként szupravezető anyag előállítására szolgáló olyan javított eljárást dolgoztunk ki, amelynél por alakú alapanyagot oxigéntartalmú atmoszférában 1000°C alatti hőmérsékleten égetünk, és ezzel $\text{M}_w\text{A}_z\text{Cu}_x\text{O}_y$ összetételű szupravezető anyagot állítunk elő, ahol M jelentése lehet Bi, Ti, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm és Lu, A jelentése lehet bárium, kalcium és stroncium közül legfeljebb kettő, w értéke 1-2, z értéke 2-4, v értéke 1-3, míg x értéke 6-11,5, és az előállítást úgy végezzük, hogy az M, A összetevők és a Cu közül legalább egynek oxigéntartalmú vegyületét és a másik kettő alkalmas vegyületét összekeverjük, ezzel száraz prekursor anyagot állítunk alá, amelyben a vegyületek mennyiségével az M : A : Cu : O atomarányra a prekursor anyagban a w : z : v : x arányt biztosítjuk, ezt követően a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában égetjük és hűtjük, amivel az $\text{M}_w\text{A}_z\text{Cu}_x\text{O}_y$ összetételű szupravezető

tő anyagot nyerjük, továbbá a találmány 30 szerint a prekursor anyagot vizes oldat száraz anyagaként készítjük el, ahol a vizes oldat készítése céljából réz-karboxilát vagy réz-nitrát vizes oldatát és (1) az A oxidját, vagy hidroxidját vagy peroxidját és M_2O_3 -t, vagy (2) az A hidroxidját és M karboxilátját vagy nitrátját összekeverjük, majd a kapott szuszpenziót szárítjuk és ezzel a prekursor száraz anyagát nyerjük. A találmány szerinti eljárás egy igen előnyös megvalósítási módjában M jelentése lehet Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb és Lu, A jelentése bárium, w értéke 1, z értéke 2, v értéke 3, míg x értéke 6,5 és 7,0 között van, továbbá a prekursor anyagot oxigéntartalmú atmoszférában 850°C és 950°C közötti hőmérsékleten y-nak 6,0 és 6,4 közötti értékével jellemzett $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ összetételű vegyület kialakulásáig hevítjük, majd az anyagot oxigéntartalmú atmoszférában hűtjük a $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű anyag létrejöttéig.

A találmány szerinti eljárás további előnyös megvalósítási módjaiban:

1) M jelentése bizmut, A jelentése stroncium, w értéke 2, z értéke 2, v értéke 1 és x értéke 6,0 - 6,5;

2) M jelentése bizmut, A jelentése stroncium és/vagy kalcium, w értéke 2, z értéke 3, ahol A jelentése Sr_2Ca , v értéke 2, míg x értéke 8,0 - 9,0;

3) M jelentése tallium, A jelentése bárium, w értéke 2, z értéke 2, v értéke 1 és x értéke 6,0 - 6,5; vagy

4) M jelentése tallium, A jelentése bárium és/vagy kalcium, w értéke 2, továbbá z értéke vagy 3, amikor A jelentése Ba_2Ca , v értéke 2 és x értéke 8,0 - 9,0, vagy 4, amikor A jelentése Ba_2Ca_2 , v értéke 3 és x értéke 10,0 - 11,5.

Ugyancsak a kitűzött feladat megoldásaként dolgoztunk ki szupravezető anyagok előállítására szolgáló olyan másik javított eljárást, amelynél $\text{M}_w\text{A}_z\text{Cu}_x\text{O}_y$ összetételű szupravezető anyagot állítunk elő, ahol M jelentése lehet Bi, Ti, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm és Lu, A jelentése lehet Ba, Ca és Sr közül legfeljebb kettő, w értéke legalább 1, legfeljebb 2, z értéke legalább 2, v értéke legalább 1, legfeljebb 3, míg x értéke legalább 6, legfeljebb 11,5 és az előállítást úgy végezzük, hogy az M, A összetevők és a Cu legalább egy-egy vegyületét összekeverjük és ezzel prekursor anyagot állítunk elő, amelyben a vegyületek mennyiségével az M : A : Cu : O atomarányra a prekursor anyagban a w : z : v : x arányt biztosítjuk, ahol az alkáliföldfém a legalább egy ritkaföldfém az Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb és Lu közül tartalmazó kompozíciónál Ba, a Bi alapú oxidos kompozíciónál Sr vagy Sr és Ca keveréke, a Ti alapú oxidos kompozíciónál Ba vagy Ba és Ca keveréke, míg a találmány szerint

(a1) az alkáliföldfém hidroxidját, az alkáliföldfém oxidját vagy peroxidját és M_2O_3 -t, ahol M az előbb felsorolt ritkaföldfémek egyike, bizmut vagy tallium, réz(II)30 karboxiláttal vagy réz(II)-nitráttal mintegy 50°C és mintegy 100°C közötti hőmérsékleten vizes oldatban összekeverjük, vagy

(a2) ritkaföldfém, illetve tallium alapú oxidos kompozíciónál az alkáliföldfém hidroxidját réz és a ritka-

földfém vagy tallium legalább egy karboxilátját és/vagy nitrátját tartalmazó vizes oldatban mintegy 50 °C és mintegy 100 °C közötti hőmérsékleten összekeverjük, ezzel kívánt atomarányban a M elemet, az alkáliföldfémeket és rezet tartalmazó szuszpenziót készítenek, majd

(b) a szuszpenziót szárítjuk és belőle por alakú prekursor anyagot készítenek, amiből

(c) kiegészítéssel szupravezető tulajdonságú anyagot állítunk elő.

Előnyösen rézvegyületként vizes oldatba vitt karboxilát(ka)t használunk, amelyek célszerűen acetátok. Az alkáliföldfém forrásaként például alkáliföldfém hidroxidját használjuk és a $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vagy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ összetételű hidroxidok közül választunk, a választott vegyületet vizes oldatként visszük a folyamatba.

Célszerűen a találmány szerinti eljárásban a szupravezető tulajdonságú anyag előállítására céljából

1) ritkaföldfém alapú oxidot, előnyösen ittrium-trioxidot tartalmazó prekursor anyagot mintegy 850 °C és mintegy 950 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, ezen a hőmérsékleten 6,0 és 6,4 közötti értéktartományba eső y indexszel jellemzett $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ összetételű anyag létrejöttéig tartjuk, majd a kapott anyagot oxigéntartalmú atmoszférában hűtjük, a hűtést por alakú, $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű anyag eléréséig folytatjuk, ahol x értéke 6,5 és 7,0 között van;

2) bizmut alapú oxidot tartalmazó prekursor anyagot mintegy 850 °C és mintegy 875 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, ezen a hőmérsékleten 6,5 és 7,0 között fekvő y értéket mutató $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ összetételű anyag létrejöttéig tartjuk, majd a kapott anyagot szükség szerint oxigéntartalmú atmoszférában le hűtjük, illetve 203) tallium alapú oxidot tartalmazó prekursor anyagot mintegy 850 °C és mintegy 920 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, ezen a hőmérsékleten 6,5 és 7,0 között fekvő y értéket mutató $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ összetételű anyag létrejöttéig tartjuk, majd a kapott anyagot szükség szerint oxigéntartalmú atmoszférában le hűtjük.

A találmány szerinti eljárás egy különösen előnyös megvalósítása során a prekursor anyagot préseljük, majd oxigéntartalmú atmoszférában hevítés közben szintereljük és hűtés közben oxigéntartalmú atmoszférában tartjuk.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti megvalósítási módok kapcsán, példák bemutatásával ismertetjük részletesebben.

A jelen találmány lényege, hogy újszerű eljárást javasol réz-oxidot tartalmazó szupravezetők előállítására szolgáló prekursor anyag készítésére. A réz-oxid tartalmú kompozícióban ritkaföldfém, bizmut vagy tallium lehet alkáliföldfém mellett. A szupravezető tulajdonságú készítmény előállítását a prekursor anyag kiégetésével és szükség szerint, a ritkaföldfém alapú kompozíciók esetében előírt módon történő, más kompozícióknál szükség szerint biztosított hűtésével végezzük. A kapott szupravezető tulajdonságú, por alakú készítményt adott esetben préseléssel, majd ezt követő

szintereléssel lehet kívánt alakra hozni és a ritkaföldfém alapú kompozíciók esetén a hűtés az, ami a szükséges összetételt beállítja. A találmány ennek megfelelően az előállított szupravezető anyagból készült termékekre is vonatkozik.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során először vizes szuszpenziót képezünk, amikor is réz karboxilátjának, például acetátjának vagy nitrátjának vizes oldatát 50 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten vagy

(1) alkáliföldfém, például bárium, kalcium vagy stroncium hidroxidjával, oxidjával vagy peroxidjával, bizmut-oxid (Bi₂O₃) vagy tallium-oxid (Tl₂O₃) vagy ritkaföldfém, például ittrium oxidjával (Y₂O₃), vagy

(2) alkáliföldfém hidroxidjával és bizmut, tallium vagy ritkaföldfém karboxilátjával vagy nitrátjával keverjük ki. A vegyületek viszonylagos mennyiségét úgy választjuk meg, hogy az M-mel jelölt Bi, Tl vagy ritkaföldfém, az A-val jelű alkáliföldfém és a réz valamint az oxigén atomarányai szupravezető tulajdonságú anyagot eredményezzenek. Így például alkalmas kompozíció a $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, ahol M ritkaföldfém és x értéke $x = 6,5 \dots 7,0$, a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$, ahol x értéke $x = 6,0 \dots 6,5$, a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, ahol x értéke $x = 8,0 \dots 9,0$, a $\text{TiBa}_2\text{CuO}_x$, ahol x értéke $x = 6,0 \dots 6,5$, valamint a $\text{TiBa}_2\text{CaO}_x$, ahol x értéke $x = 8,0 \dots 9,0$, továbbá a $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, ahol x értéke $x = 10,0 \dots 11,5$. A találmány segítségével előállítható szupravezető anyagokat alapvetően a $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetétel jellemzi, ahol M jelentése elsősorban Y, másodsorban Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb vagy Lu, míg x értéke $x = 6,5 \dots 7,0$, továbbá a javasolt módon előállított kompozíció mintegy 90 K kritikus hőmérséklettel válik szupravezetővé. Ezt az anyagot általában úgy állítjuk elő, hogy

(a) keveréket készítenek $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, SrO vagy SrO_2 és szükség szerint, ha stronciumon kívül kalcium jelenlétére is szükség van, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO vagy CaO_2 , továbbá Bi₂O₃ felhasználásával, mégpedig vizes réz(II)-karboxilát vagy réz(II)-nitrát oldattal. Az így létrejött keverékkel kiegészített oldatot mintegy 50...100 °C hőmérsékleten tartjuk és így olyan szuszpenziót állítunk elő, amelyben a Bi : Sr : Ca : Cu atomaránya a kívánt értéket veszi fel,

(b) a szuszpenziót megszáritjuk, és így por alakú prekursorunkat kapunk, majd

(c) a prekursor port oxigéntartalmú atmoszférában legalább 850 °C hőmérsékletre hevítjük, és legfeljebb 875 °C hőmérsékletet tartva a kívánt összetételű szupravezető anyag létrejöttéig égetjük.

Előnyösen a Bi : Sr : Ca : Cu atomarányt a 2 : 2 : 0:1 vagy 2 : 2 : 1 : 2 értékre választjuk és ezzel névlegesen a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ vagy a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ összetételt biztosítjuk, ahol az első esetben x értéke $x = 6,0 \dots 6,5$, míg a másodikban $x = 8,0 \dots 9,0$. Ezek az összetételek ortogonális rombos szimmetriájú kristályszerkezettel jellemzett szupravezető tulajdonságú anyagot eredményeznek.

A tallium alapú szupravezető kompozíció esetén szintén alkáliföldfémeket használunk, amely általában bárium, de báriummal keverve jelen lehet a kalcium is.

A kompozíció előállításának folyamata során lényegében a következő lépéseket hajtjuk végre:

(a) keveréket készítünk $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaO vagy BaO_2 és szükség szerint, ha kalcium jelenlétére is szükség van $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO vagy CaO_2 , továbbá Ti_2O_3 vegyületekből, mégpedig vizes réz(II)-karboxilát vagy réz(II)-nitrát oldattal, ezt az oldatot mintegy 50...100 °C hőmérsékleten tartjuk vagy keveréket készítünk $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, továbbá, ha mind bárium, mind kalcium jelenlétére szükség van, CaOH_2 vegyületekből, mégpedig réz és tallium karboxilátjából vagy nitrátjából, az oldatot ebben az esetben ugyancsak 50...100 °C hőmérsékleten tartjuk és így olyan szuszpenziót állítunk elő, amelyben a $\text{Ti} : \text{Ba} : \text{Ca} : \text{Cu}$ atomaránya a kívánt értéket veszi fel,

(b) a szuszpenziót megszártjuk, és így por alakú prekursor port kapunk, majd

(c) a prekursor port oxigéntartalmú atmoszférában legalább 850 °C hőmérsékletre hevítjük, és legfeljebb 920 °C hőmérsékletet tartva a kívánt összetételű szupravezető anyag létrejöttéig égetjük.

Célszerűen a $\text{Ti} : \text{Ba} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ atomarányt a 2 : 2 : 0 : 1, 2 : 2 : 1 : 2 vagy 2 : 2 : 2 : 3 értékre választjuk és ezzel névlegesen a $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_x$ vagy a $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ vagy a $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ összetételű biztosítjuk, ahol az első esetben x értéke x = 6,0... 6,5, a másodikban x = 8,0... 9,0, míg a harmadikban x = 10,0...11,5. Ezek az összetételek tetragonális szimmetriájú kristályszerkezettel jellemzett szupravezető tulajdonságú anyagot eredményeznek.

A továbbiakban ismertetendő megvalósítási módokkal készített szupravezető anyagok lényegében egyetlen fázisból álló vegyes oxidokat képeznek. A kívánt szupravezető tulajdonságokat ezek az anyagok további hőkezelés, őrlés, illetve finomítás nélkül, lényegében kizárólag a találmány szerint eljárás megvalósítása révén mutatják.

Azzal, hogy szuszpenziót készítünk, a prekursor por igen finom eloszlását lehet biztosítani. Ezzel nagyon nagy mértékben homogén keverék alakul ki, a homogenitás jóval nagyobb annál, amit a hagyományos szilárd fázisú porkeverési és homogenizációs technikákkal el lehet érni. Minden bizonnyal ennek is köszönhető, hogy levegőben vagy oxigénatmoszférában végrehajtott kiegészítéssel a kívánt szupravezető tulajdonságokat mutató termék jön létre.

Ennek megfelelően először szuszpenziót készítünk, amely alapul szolgál a kiegészítéssel átalakítandó prekursor anyag képzéséhez. A szuszpenziót alkáliföldfém tartalmú kompozícióként állítjuk elő, ahol az alkáliföldfém beviteléhez a kiindulási anyagot hidroxidja, peroxidja vagy oxidja alkotja. Legcélszerűbbnek a hidroxidok alkalmazása tűnik. A nagyobb tömegű készítményeknél különösen fontos a keverés megkönnyítése. Ezért előnyösen az alkáliföldfém hidroxidját alkalmazzuk, amely vizes oldatként további anyagokat igen jól tud felvenni. Ha az alkáliföldfém peroxid formájában használjuk fel, azt az oxigénfejlődés veszélye miatt csak fokozatosan, kis sebességgel szabad a rézvegyület tartalmú oldatba adagolni. A szuszpenzió kialakí-

tásához réz(II)-karboxilátból vagy réz(II)-nitrátból vizes, célszerűen telített oldatát készítjük elő. A réz(II)-karboxilát alkalmazása különösen előnyösnek tűnik. A karboxilátok között is leginkább célszerű a formiátok, az acetátok és további vízzoldható karboxilátok felhasználása; a tapasztalat szerint az acetátok nyújtják a legjobb eredményeket.

A találmány szerinti eljárás egyik megvalósítási módjában a keverék előállítása során a szuszpenzióban M ritkaföldfém forrásaként szolgáló M_2O_3 , bizmutot a keverékbe bevívó Bi_2O_3 vagy talliumot a keverékbe juttató Ti_2O_3 vegyületeket és alkáliföldfém alkalmas vegyületét réz(II)-karboxilát vagy réz(II)-nitrát vizes oldatával keverünk össze, aminek során legalább mintegy 50 °C, célszerűen legfeljebb mintegy 100 °C hőmérsékletet tartunk fenn. Igen előnyös megoldásnak mutatkozott, ha a ritkaföldfém, a bizmut vagy tallium és az alkáliföldfém vegyületéből a vizes oldattal való kikeverés előtt külön lépésben homogenizált keveréket hozunk létre.

Egy másik előnyös megvalósítási módnál a találmány szerinti eljárás megvalósítása során a szuszpenziót úgy hozzuk létre, hogy réz(II)-karboxilátot és/vagy réz(II)-nitrátot vizes oldatban alkáliföldfém megfelelő vegyületével, továbbá ritkaföldfém vagy tallium karboxilátjával és/vagy nitrátjával keverjük ki, és eközben ugyancsak mintegy 50...100 °C hőmérsékletet tartunk fenn. Ennél a megoldásnál az előzőhöz képest a réz forrásaként előnyös a réz(II)-karboxilát alkalmazása, ahol karboxilátként célszerűen acetátot használunk. A ritkaföldfémeket előnyösen szintén karboxilátként viszszük be a folyamatba. Ebben az esetben ugyancsak az acetát a különösen előnyös karboxilát, de továbbra is előnyös lehet egyéb vízzoldható karboxilátok hasznosítása.

Ugyanilyen módon lehet a bizmut alapú kompozíciókat létrehozni. Ez esetben viszont figyelembe kell venni a bizmut sóinak, különösen a bizmut-nitrátnak, a bizmut-acetátnak és a többi bizmut-karboxilátnak az alacsony oldékonyságát, ami miatt a vizes oldat készítése nem jelent különösebb előnyt az előzőekben említett megvalósítási módhoz képest, legalábbis a bizmutra épülő szupravezetőknél.

A vizes oldatokat célszerűen a kiinduláskor telítetlen oldatokként alkalmazzuk, a szilárd anyagokat a telítetlen oldathoz tetszőleges hőmérsékleten, hideg oldathoz, az oldat forralása alatt vagy után adagolhatjuk.

A kapott szuszpenzióból a por alakú prekursor anyagot nyilvánvalóan célszerűen úgy hozzuk létre, hogy belőle először az oldószert eltávolítjuk. A szárításhoz a hagyományos eljárások bármelyikét alkalmazhatjuk, így például a hőmérsékletet továbbra is mintegy 50 °C és mintegy 100 °C közötti értéken tartva a szuszpenzió folyadéktartalmát belőle melegítéssel ki lehet hajtani. Az oldószert eltávolításának mértékében a visszamaradó anyag viszkozitása növekszik, végül sűrű pasztaszerű anyag képződik. Ezt célszerűen legalább 100 °C hőmérsékletre melegítjük, de előnyösen mintegy 200 °C-ig tetszőleges értékre választhatjuk a hőmérsékletet. Ezzel szilárd anyagot állítunk elő, amelyet

kíméletes őrléssel porszerű anyaggá alakítunk. Egy másik lehetőség szerint a szuszpenziót permetezéses, vivőgázszáritással vagy liofilizálással szabadítjuk meg a nem kívánt nedvességtartalomtól.

A por alakú prekursor anyagot oxigéntartalmú atmoszférában hevítjük fel az alkalmazott fémek szerint megválasztott kiégetési hőmérsékletre. Ha az oxid ritkaföldfém alapú, a kiégetési hőmérséklet nagyjából a 850. . . 950 °C tartományba esik. A bizmut alapú anyagoknál a nagyjából 850. . . 875 °C tartomány tűnik a legelőnyösebbnek, míg tallium bázisú anyagok esetében ajánlott a 850. . . 920 °C hőmérséklettartomány. A kiégetéssel általában, kivéve a ritkaföldfém alapú anyagokat, biztosítható a kívánt szupravezető tulajdonságok kialakulása, míg az utóbbiaknál az oxigéntartalmú atmoszférában végrehajtott hűtés az előállítási folyamat igen fontos, elengedhetetlennek látszó lépése, amit szintén megfelelő időtartammal kell biztosítani. A por alakú prekursor anyagot vele szemben semleges anyagból készült, például alumíniumtrioxidból vagy aranyból álló téglében égetjük ki.

A kapott por alakú szupravezető tulajdonságú anyagot préseléssel kívánt alakra lehet hozni, majd oxigéntartalmú atmoszférában az előállításához biztosított hőmérséklettel nagyjából azonos hőmérsékleten végzett szinterelés adja a kívánt alakszilárdságot. A szinterelés hőmérséklete ennek megfelelően a ritkaföldfém alapú termékeknek a nagyjából 850...950 °C hőmérséklettartományba, a bizmut alapú oxidkompozícióknál nagyjából a 850. . . 875 °C hőmérséklettartományba, míg a tallium alapú termékeknek a mintegy 850. . . 920 °C hőmérséklettartományba esik. A ritkaföldfém alapú termékeknek fontos követelmény még, mint említettük, hogy a hűtés során oxigéntartalmú atmoszférát kell fenntartani.

A találmány szerinti eljárás ennek megfelelően olyan megoldást ajánl, amelynek segítségével a hevítés, kiégetés folyamatában nincs szükség különleges gázösszetételű atmoszféra fenntartására, a termék nem igényli az újbóli őrlést, az ismételt hevítést vagy izzítást, az előállításnál nem kell különösen hosszú hevítési időket biztosítani és a kész anyag későbbi finomítása szintén felesleges; ez utóbbit az ismert eljárásoknál a szupravezető fázis anyagának kinyerése céljából hajtják végre. A ritkaföldfémek alkalmazásával kialakított termék a találmány szerinti eljárás esetén lényegében egyetlen fázisból áll, rá az ortogonális rombos szimmetria jellemző. A $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék lényegében kiegészítő őrlés, hevítés, izzítás vagy finomítás nélkül állítható elő. Így a találmány segítségével a $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű szupravezető anyagok egyszerűen készíthetők, ahol az M elsősorban itriumot, másodsorban az Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tl, Yb és Lu közül legalább egyet jelent. Az x értéke általában $x = 6,5 \dots 7,0$, de még előnyösebben $x = 6,8 \dots 7,0$. Amikor szuszpenziót használunk fel a prekursor por kinyerésére, ezzel a hagyományos szilárd fázisú homogenizálási technikákhoz képest sokkal jobb keverési fokot tudunk elérni, és ez fontos tényezője annak, hogy a prekursor por oxigéntartalmú atmoszférában, mindenekelőtt levegőben, a már említett mintegy 850... 950 °C hőmér-

séklettartományban történő kiégetésével a kívánt szupravezető tulajdonságokat mutató $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű anyag alakul ki.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során, mint említettük, először szuszpenziót készítünk, amelyből a későbbiek során a prekursor port nyerhetjük. A szuszpenzióban a bárium forrásaként $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaO_2 vagy BaO szerepel. Különösen előnyös a hidroxid használata. Ha a BaO_2 összetételű oxidot alkalmazzuk, azt fokozatosan, lassan kell a rezet tartalmazó oldathoz adagolni, ellenkező esetben jelentős mennyiségű oxigén intenzív keletkezésének veszélyével kell számolni. A réz forrásaként egyébként, mint a folyamat második alapvető komponenseként réz(II)karboxilát vagy réz(II)-nitrát célszerűen tömény vizes oldatát használjuk. A tapasztalat a réz(II)-karboxilátot tekinti különösen előnyösnek, ahol bármilyen vízzoldható karboxilát megfelel, így a formiát is, de a legjobb eredményeket az acetát adta. A találmány szerinti eljárás egy előnyös megvalósítási módjában a szuszpenziót úgy állítjuk elő, hogy mintegy 50...100 °C hőmérséklettartományban tartott vizes oldatot készítünk mégpedig réz(II)-karboxilát vagy réz(II)-nitrát vizes oldatába az M_2O_3 és a báriumvegyület beadagolásával. A vizes oldatba való bevitel előtt az említett M_2O_3 vegyületet és a báriumvegyület egymással összekeverjük. A javasolt eljárás egy másik előnyös megvalósítási módjában a szuszpenziót úgy készítjük el, hogy a réz(II)-karboxilátot és/vagy szükség szerint réz(II)-nitrátot tartalmazó vizes oldatba az M ritkaföldfém karboxilátját és szükség szerint nitrátját adagoljuk, miközben az említett mintegy 50...100 °C hőmérsékletet tartjuk fenn. Itt is a réz forrása célszerűen ugyanaz, mint a többi kiviteli alakoknál. A ritkaföldfém forrásaként elsősorban az M-karboxilát szolgálhat. A karboxilátok közül mindenek előtt az acetátok jönnek számításba, de más vízzoldható karboxilátok ugyancsak használhatók. A vizes oldatot célszerűen telítetlen oldatként hozzuk létre, a szilárd anyagokat a telítetlen oldat felforralása előtt vagy után, illetve forralása közben adagolhatjuk hozzá. A M ritkaföldfém, a bárium és a réz vegyületeinek relatív mennyiségeit úgy választjuk meg, hogy a szuszpenzióban, majd az ebből keletkező száraz prekursor anyagban a fémek M : Ba : Cu atomarányának értéke lényegében 1 : 2 : 3 legyen.

A találmány szerinti eljárást célszerűen igen nagy tisztaságú anyagokkal megvalósítjuk. Így például réz(II)-acetát esetén a 99,9 tömeg%-os, réz(II)-nitrát esetén a 99,99 tömeg%-os tisztaságú készítményeket használjuk, míg a $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tisztasága legalább 98 tömeg%, a BaO_2 -nál 99,5 tömeg%, az M_2O_3 -nál pedig 99,9 tömeg%.

Egyébként a találmány szerinti eljárás megvalósítása szempontjából az anyagok tisztaságának szerepe másodlagos. Ha azonban magát a folyamatot nem a viszonylag nagy tisztaságú kiindulási anyagokkal játszhatjuk le, a kiinduláskor bevitt szennyező anyagok lényegében teljes mennyisége a szupravezető tulajdonságú anyag mellett szennyezésként, idegen fázist alko-

tó összetevőként jelenik meg. Különösen fontos az, hogy a szennyezések között ne forduljon elő vas vagy más átmeneti fém, de ugyanúgy kerülni kell az alkotó komponenseknek az egyéb, a ritkaföldfémektől eltérő szennyezéseit. A kapott szuszpenziót por alakú prekursor anyaggá úgy alakítjuk át, hogy belőle először az oldószeret kihajtjuk. A szárításhoz a hagyományos eljárások bármelyikét alkalmazhatjuk, így például a hőmérsékletet továbbra is mintegy 50 °C és mintegy 100 °C között tartva a szuszpenzió folyadéktartalmát belőle el lehet távolítani. Mint említettük, az oldószer eltávolításának mértékében a visszamaradó anyag viszkozitása növekszik, végül sűrű pasztaszerű anyag képződik. Ezt célszerűen legalább 100 °C hőmérsékletre melegítjük, de előnyösen mintegy 200 °C-ig terjedően tetszőleges értékre választhatjuk a hőmérsékletet. Ezzel szilárd anyagot állítunk elő, amelyet kémiletes őrléssel porszerű anyaggá alakítunk. Egy másik lehetőség szerint a szuszpenziót permetezéssel vagy liofilizálással szabadítjuk meg a nem kívánt nedvességtartalomtól. A por alakú prekursor anyagot ezt követően oxigéntartalmú atmoszférában hevítjük fel az alkalmazott fémek szerint megválasztott kiegészítő hőmérsékletre. A kiegészítő hőmérséklet nagyjából a 850...950 °C tartományba esik, a legelőnyösebbnek a lényegében 875... 900 °C hőmérséklettartomány tűnik. A kiegészítő magával a kívánt szupravezető tulajdonságok kialakítása nem minden kompozíciónál biztosítható, az oxigéntartalmú atmoszférában végrehajtott hűtés az előállítási folyamat igen fontos lépése, amit szintén megfelelő időtartammal kell biztosítani. A por alakú prekursor anyagot vele szemben kémiailag semleges anyagból készült, például alumínium-trioxidból vagy aranyból álló téglében égetjük ki. Az oxigéntartalmú atmoszféra általában levegő vagy tiszta oxigéngáz, nyilvánvaló célszerűségi okokból a levegő alkalmazása általában előnyösebb. A kiegészítés során a már említett 850. . . 950 °C hőmérséklettartomány létrehozásával, továbbá a kiegészítő időtartam megválasztásával olyan $\text{MBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű anyagot nyerünk, amelynek $y = 6,0 \dots 6,4$. Ezt megfelelő szerkezetvizsgálati módszerekkel lehet ellenőrizni. A por alakú prekursor tulajdonságainak kialakulása szempontjából az a lényeges, hogy az említett értéktartományba eső hőmérsékleten milyen hosszú ideig tartózkodik az anyag. Ha például lényegében 900 °C kiegészítő hőmérsékletet használunk, hozzávetőlegesen legalább fél órás, legfeljebb két órás hőkezelés elegendő a kívánt szupravezető tulajdonságú, $\text{MBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetétellel jellemzett anyag előállítására. A végtermék létrehozható akár szobahőmérsékletről felfűtött, a prekursor anyagot már berakva tartalmazó kemencével, akár pedig előfűtött kemencével, amelybe a prekursor anyagot tartályával együtt csak a kijelölt hőmérséklet elérését biztosító felfűtés megkezdése után helyezzük. A leírásban adott kiegészítő időtartamok általában minimális időt jelentenek, hosszabb időtartamok szintén használhatók. A kiegészítés befejezése után a kemence tápellátását megszüntetjük és belső terét továbbra is lezárva tartva az anyagot hagyjuk lehűlni. Ehhez célszerűen a kiindulási

oxigénatmoszférát változatlanul biztosítjuk. A lehűlés folyamata a felismerés szerint biztosítja a kívánt összetétel létrejöttét. Előnyösen mintegy 8 órás hűlési időtartammal dolgozunk, ami alatt az előállított anyag hőmérséklete hozzávetőlegesen 100 °C alá hűl le. Ezt követően kerül csak sor a minta eltávolítására a kemencéből. A hűlés folyamata azért lényeges, mert ennek során az anyag oxigéntartalma növekszik, így jön létre az a kívánt x értékkel jellemzett termék, amelyre a szupravezetést mutató $\text{MBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetétel jellemző. A kristályrácsba a hűlési folyamat során kiegészítő mennyiségben oxigén lép be, mégpedig diffúziós folyamat révén. Az oxigén beépülésének üteme a körülményeket, így az időtartamot, a hőmérsékletet, a környező atmoszféra oxigéntartalmát, a minta alakjának számos tényezőjét figyelembe vevő komplex függvénnyel határozható meg. Ennek megfelelően a találmány szerinti eljárás számos különböző mód szerint valósítható meg. Így például, ha levegőből álló atmoszférát biztosítunk és ennek során 500 °C hőmérsékletet tartunk fenn, az oxigén beépülésének üteme gyors, ezért laza szerkezetű, finomszemcsés anyag esetén a kívánt tulajdonságok viszonylag gyorsan, mintegy 1 óra alatt létrejönnek. Ha viszont az anyag nagyobb szemcsékből áll, sűrű pakolású szerkezetet alkot, a kívánt szupravezető tulajdonságokkal jellemezhető termék még az 500 °C hőmérséklet hosszabb idejű fenntartása mellett is csak lassan alakul ki. Az erősen szinterelt, intenzív préseléssel készített termékek esetében az oxigén felvitelének üteme szintén lassú, de ez porózus szerkezeteknél gyorsabban zajlik, mint tömör szerkezetű termékekénél. Ez utóbbiaknál az oxigénfelvitel akár több óráig is eltarthat. A kívánt tulajdonságokat mutató termék előállításához igen kedvező lehetőség az, ha a por vagy kis szemcsék formájában jelenlevő anyagot a kemencében hagyjuk a tápellátás megszüntetése után is, biztosítjuk fokozatos lehűlését, mégpedig lényegében szobahőmérsékletre (tehát hozzávetőlegesen 22 °C hőmérsékletre). Ez általában sok órán keresztül tartó, vagyis lassú folyamatot jelent. A vizsgálatok azt bizonyították, hogy elegendő a mintegy 100 °C hőmérséklet elérése, nincs szükség a további hűtésre. Ha a hőmérsékletcsökkenés folyamatához oxigént a levegőhöz vagy a kiegészítő atmoszférához képest megnövelt parciális nyomáson tartalmazó atmoszférát alakítunk ki, ezzel a kristályrácsba az oxigénnek megnövelt ütemű beépítését tesszük lehetővé. Ha például az előállítási feltételek nem biztosítják az $\text{MBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű anyag keletkezését, általában elegendő azt valamilyen közbenső, például 500 °C hőmérsékletre felhevíteni, amely a szobahőmérséklet és az eredeti kiegészítő hőmérséklet között van, aminek eredményeként a közbenső hőmérséklet fenntartásával létrehozható az az anyag, amely a célul kitűzött szupravezető jelleget mutatja. Ha a $\text{MBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű terméket préseléssel hozzuk a kívánt alakra és ezt követően mintegy 900 °C és mintegy 950 °C közötti hőmérsékleten szintereljük, a hűtés fentiekben leírt módon történő végrehajtásával szupravezető tulajdonságokat mutató testek állíthatók elő.

A találmány szerinti eljárással kapott anyag lényegében egyetlen fázisból áll, kristályszerkezete általában ortogonális rombos felépítésű. Ez a tény a röntgendiffrakciós szerkezeti elemzéssel egyértelműen kimutatható.

A találmány szerinti eljárás ennek megfelelően megoldást nyújt olyan $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű, szupravezető tulajdonságokat mutató kompozíciók készítésére, amelyek előállításához nincs szükség a kiégetés folyamatában különleges összetételű atmoszféra fenntartására, és amelyek nem igényelnek újbóli őrlést, kiégetést vagy izzítást, a készítés során szokásosnál hosszabb kiégetési időket, illetve amelyeknél a keletkezett szupravezető fázist nem kell különleges műveletekkel elválasztani az egyéb, a kívánt tulajdonságokat nem mutató összetevőktől.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban példák bemutatásával ismertetjük részletesebben. Ennek során megadjuk az összetevők és a kiindulási kompozíció előállításának általunk alkalmazott, de kizárólagosan lehetségesnek egyáltalában nem tekinthető módját, a kiégetéshez és az elkészítés egész folyamatához választott hőmérsékleteket és azt is igazoljuk, hogy a szupravezetés létrejön. Ezt a Meissner-effektust hasznosító mérések képesek bizonyítani, hiszen a szupravezető anyag egyik alapvető tulajdonsága, hogy magából a mágneses fluxust kilöki. Így a Meissner-effektus megléte a szupravezetés kialakulásának egyértelmű mutatója.

A javasolt eljárás megvalósíthatóságát igazoló szupravezető tulajdonságú minták előállításához nagy tisztaságú vegyszereket használtunk. Ezek a következők voltak: a Morton Thiokol Inc. vagy a Research Organic/Inorganic Chemical Corp. által forgalmazott legalább 98 tömeg% tisztaságú $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, az Atomergic Chemetals Corp. által forgalmazott mintegy 99,5 tömeg% tisztaságú BaO_2 , a J. T. Baker Chemical Co. által forgalmazott mintegy 99,9 tömeg% tisztaságú $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a Johnson and Matthey Chemicals Ltd. által forgalmazott 99,999 tömeg% tisztaságú $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a Morton Thiokol Inc. által forgalmazott mintegy 99,9 tömeg% tisztaságú, 20,6 tömeg% kristályvizet tartalmazó $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, az Alpha Research Chemicals and Materials cég által forgalmazott mintegy 99,9 tömeg% tisztaságú Y_2O_3 , mintegy 99,8 tömeg% tisztaságú Bi_2O_3 , továbbá technikai tisztaságú $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, valamint az EM Science cég által forgalmazott legalább 96 tömeg% tisztaságú $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1. PÉLDA

14,37 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,048 mol) 100 cm³ desztillált vízben feloldottunk és az oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanekkor 25 cm³ desztillált vízben feloldottunk 8,04 g $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -t (0,024 mol) és ezt az oldatot is mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. A két oldatot összeöntöttük és így réz(II)-acetátot és ittrium-acetátot tartalmazó oldatot nyertünk, amelyhez folyamatos keverés közepette fokozatosan 15,14 g

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t adtunk. A kapott reakcióelegy színét fokozatosan kékről szürkésfeketévé váltó folyadék volt, amely végülis feketésbarna színt vett fel. Ezt a szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és a

75 °C hőmérséklet fenntartása mellett besűrítettük, amíg pasztaszerű konzisztenciájú anyagot nem kaptunk. Ezt a pasztát továbbra is melegítettük, amíg lényegében száraz anyagot nem nyertünk, amelyet 1 óra időtartamra 170 °C hőmérsékletű kemencébe helyeztünk és így teljesen kiszárártottunk. Achát mozsárban az anyagot összetörtük, kézi úton aprítottuk, végülis sötétbarna por keletkezett. Ez volt a prekursor anyag, amelynek szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal ellenőriztük. Megállapítottuk, hogy ez a készítmény lényegében amorf szerkezetű volt, a diffrakciós kép tanúbizonysága szerint igen kis mennyiségben kristályos réz(II)-oxidot tartalmazott. Összesen 25,90 g kompozíciót nyertünk ki a szuszpenzióból. Ez volt a prekursor anyag. A prekursor anyag porából 5,26 g mennyiséget vékony rétegben alumíniumtrioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett prekursor anyagot levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletről indítottuk és hozzávetőlegesen 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 900 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 3,14 g-nak adódott. A rajta elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy összetétele az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlettel írható le. A megfigyelésekből adódó reflexiós tényezőket, a kristályállandókat és a relatív intenzitásokat az I. táblázatban foglaltuk össze. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy az eljárással nyert $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék ortogonális rombos szimmetriájú volt. Kis mennyiségben jelen volt a BaCuO_2 is, amit az eredmények szintén mutatnak.

A porszerű anyagot letapogató (scanning) elektronmikroszkópos vizsgálatnak ugyancsak alávetettük, aminek segítségével észleltük, hogy abban mintegy 0,0002... 0,0003 mm nagyságú izotróp részecskék voltak, amelyek csak kis mértékben tömörödtek össze.

A kapott mintát a Meissner-effektus meglétére szintén vizsgáltuk, megállapítottuk, hogy a szupravezető állapotba való átmenet mintegy 90 K kritikus hőmérséklettel következik be.

2. PÉLDA

Az 1. példában leírtakhoz igen hasonló módon előkészített prekursor porból 1,08 g-ot mértünk le és azt vékony réteggént alumínium-trioxidból álló tégely fenekén szétszórtunk. A tégelyt kemencébe helyeztük és belső terében levegő atmoszférát fenntartva szobahőmérsékletéről indulva mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kijelölt 900 °C hőmérsékletét.

I. táblázat
AZ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -RA VONATKOZÓ
RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATI ADATOK

hkl	d, nm	Intenzitás
002	0,5786	vvw
003		
100	0,3863	m
012		
102	0,3206	w
013		
103	0,2720	vs
110		
111	0,2642	vw
112	0,2460	w
005		
104	0,2325	m
113	0,2225	m
020		
006	0,1936	m
200	0,1905	m
115	0,1770	w
016		
023		
106	0,1732	w
120		
203		
210	0,1711	vw
121		
122	0,1660	vw
123		
116	0,1579	ms
213	0,1567	m

Jelölések: s – nagy intenzitású

m – közepes intenzitású, 5 w – gyenge

v – igen kis intenzitású sugárzás

A hőmérsékletet mintegy 30 percig tartottuk ezen az értéken. Ezt követően a kemence tápellátását megszüntettük, belső terét hagytuk 100 °C hőmérséklet alá lehűlni, majd a kapott terméket kinyertük. Megállapítottuk, hogy fekete színű porszerű 10 termék keletkezett, amelynek tömege 0,66 g volt. A port röntgendiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá és ezzel szerkezetét úgy határoztuk meg, hogy az ortogonális rombos szimmetriát mutatott. Összetételére a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlet volt érvényes. A röntgendiffrakciós vizsgálattal hibahatáron belül lényegében az I. táblázatban bemutatott mérési eredményeket kaptunk. Ennek megfelelően kis mennyiségben, inkább nyomokban BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, BaCO_3 is előfordult benne.

Letapogató (scanning) elektronmikroszkópos felvételeket is készítettünk a kapott anyagról, ennek alapján kitűnt, hogy a kapott termék morfológiája lényegében azonos az 1. példa szerint előállított anyagével. A Meissner-effektus meglétére irányuló vizsgálatok azt bizonyították, hogy a porszerű minta szupravezető állapotba való átmenete mintegy 90 K hőmérsékleten kezdődött meg.

3. PÉLDA

200 cm³ desztillált vízben feloldottunk 28,75 g (tehát 0,144 mol) $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,144 mol) és az oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanakkor összeőröltünk 30,28 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t (0,096 mol) és 5,40 g Y_2O_3 -t (0,024 mol) és ezt az őrleményt achát mozsárban kézi őrléssel tovább aprítottuk, homogenizáltuk. A szilárd halmazállapotú keveréket az oldathoz öntöttük és az így kapott réz(II)-acetátos oldatot melegítve szuszpenziót nyertünk. A létrejött reakcióelegy színét fokozatosan kékről szürkésfeketévé váltó folyadék volt, amely végülis feketésbarna színt vett fel. A szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és a 75 °C hőmérséklet fenntartásával besűrítettük, amíg pasztaszerű konzisztenciájú anyagot nem kaptunk. Ezt a pasztát továbbra is melegítettük és száraz anyagot nyertünk, amelyet 1 óra időtartamra 170 °C hőmérsékletű kemencébe helyeztünk és így teljesen kiszáritottunk. Achát mozsárban az anyagot összetörtük, kézi úton sötétbarna porrá aprítottuk. Ez volt a prekursor anyag, amelynek szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal ellenőriztük. Megállapítottuk, hogy ez a készítmény lényegében amorf szerkezetű volt, amelyben a diffrakciós kép tanúbizonysága szerint igen kis mennyiségben kristályos réz(II)-oxid ugyancsak jelen volt. A szuszpenzióból összesen 25,90 g anyagot nyertünk ki.

Az előbbieken leírtak szerint előkészített prekursor porból 21,2 g-ot mértünk le és azt vékony réteggént alumínium-trioxidból álló tégely fenekén szétszórunk. A tégelyt kemencébe helyeztük és azt levegő atmoszférát fenntartva szobahőmérsékletéről mintegy 20 °C/perc sebességgel a kiégetés kijelölt 900 °C hőmérsékletére hevítettük. A hőmérsékletet mintegy 8 órán keresztül tartottuk ezen az értéken. Ezt követően a kemence tápellátását megszüntettük, belső terét hagytuk 100 °C hőmérséklet alá lehűlni, majd a kapott terméket kinyertük. Megállapítottuk, hogy fekete színű porszerű termék keletkezett, amelynek tömege 14,25 g volt. A port röntgendiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá és ennek segítségével szerkezetét úgy határoztuk meg, hogy az ortogonális rombos szimmetriát mutatott. Összetételére a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlet volt érvényes. A röntgendiffrakciós vizsgálattal hibahatáron belül lényegében az I. táblázatban bemutatott mérési eredményeket kaptunk. Ennek megfelelően kis mennyiségben, inkább nyomokban BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ is előfordult benne.

Letapogató (scanning) elektronmikroszkópos felvételeket is készítettünk a kapott anyagról, ennek alapján kitűnt, hogy a kapott termék morfológiája lényegében azonos az 1. példa szerint előállított anyagével. A Me-

issner-effektus meglétére irányuló vizsgálatok azt bizonyították, hogy a porszerű minta szupravezető állapotba való átmenete mintegy 90 K hőmérsékleten kezdődött meg.

4. PÉLDA

A 3. példában leírtakhoz igen hasonló módon előkészített prekursor porból 1,14 g-ot mértünk le és azt vékony réteggént alumínium-trioxidból álló tégely fenéklapján szétszórunk. A tégelyt kemencébe helyezzük és azt levegő atmoszférát fenntartva szobahőmérséklet-ről mintegy 20 °C/perc sebességgel a kiégetés kijelölt 900 °C hőmérsékletére hevítettük. A hőmérsékletet mintegy 2 órán keresztül tartottuk ezen az értéken. Ezt követően a kemence tápellátását megszüntettük, belső terét hagytuk 100 °C hőmérséklet alá lehűlni, majd a kapott terméket kinyertük. Megállapítottuk, hogy fekete színű porszerű termék keletkezett. A port röntgendiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá és ezzel szerkezetét úgy határoztuk meg, hogy az ortogonális rombos szimmetriát mutatott. Összetételére a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlet volt érvényes. A röntgendiffrakciós vizsgálattal hibahatáron belül lényegében az I. táblázatban bemutatott mérési eredményeket kaptuk. Ennek megfelelően kis mennyiségben, inkább nyomokban BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ is előfordult benne.

A Meissner-effektus meglétére irányuló vizsgálatok azt bizonyították, hogy a porszerű minta szupravezető állapotba való átmenete mintegy 90 K hőmérsékleten kezdődött meg.

5. PÉLDA

14,37 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,048 mol) 100 cm³ desztillált vízben feloldottunk és az oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanekkor 25 cm³ desztillált vízben feloldottunk 8,04 g $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -t (0,024 mol) és ezt az oldatot is mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. A két oldatot összeöntöttük és így réz(II)-, illetve itrium-acetát vegyes oldatát nyertük, amelyhez folyamatos keverés közepette fokozatosan 15,14 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t adagoltunk. A kapott reakcióelegy színét fokozatosan kékről szürkésfeketévé váltó folyadék volt, amely végülis feketésbarna színt vett fel. A szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és a 75 °C hőmérséklet fenntartása mellett mintegy 1 órán keresztül forraltuk. Ezt követően a meleg szuszpenziót levegővel együtt fúvókába juttattuk és a fúvóka kiömlését cseppfolyós nitrogént tartalmazó fedett főzőpohár belső terével hoztuk kapcsolatba. A fúvóka a Spraying Systems Co. (Wheaton, Illinois) cég 9265-1/4 J-LUC típusú terméke volt, amelyet 2850-LUC típusú zárókupakkal láttunk el, a folyadékkiömlés 0,7 mm átmérőjű volt. A fúvóka hajtásához 140 kPa nyomást használtunk. A cseppfolyós nitrogénből és a finomszemcsés anyagot alkotó megfagyott szuszpenzióból kapott zagyot vákuumban kiszáritottuk (liofilizáltuk). A létrejött por közepesen szürke színű volt, pelyhes szemcsékből állt. Ömlesztett állapotban sűrűsége 1/18-ad része volt annak, amit a szokásos

elpárologatásos módszerrel kapott porra állapítottunk meg, ami arra utalt, hogy rendkívül finom szemcsékből álló és igen kis mértékben összetömörödött kompozíció keletkezett. Ez volt a prekursor anyag, amelynek szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal ellenőriztük. Megállapítottuk, hogy ez a készítmény teljes egészében amorf szerkezetű volt, a diffrakciós kép tanúbizonysága szerint igen kis mennyiségben alig kristályosodott réz(II)-oxidot tartalmazott. Összesen 23,9 g anyagot nyertünk ki.

A liofilizálással készített prekursor anyag porából 1,05 g mennyiséget vékony rétegben alumínium-trioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett kompozíciót levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérséklet-ről indítottuk és mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 900 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 0,61 g-nak adódott. A rajta elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy összetétele az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlettel írható le, benne csekély mennyiségű szennyezőként $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ és nyomokban Y_2BaCuO_5 volt. A megfigyelések eredményei hibahatáron belül azonosak voltak az I. táblázatban összefoglaltakkal. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy az ezzel az eljárással nyert $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék ortogonális rombos szimmetriájú volt. A kapott anyagot a Meissner-effektus jelenlétére is vizsgáltuk, megállapítottuk, hogy a szupravezető állapotba való átmenet mintegy 90 K kritikus hőmérséklettel következett be.

6. PÉLDA

11,50 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,058 mol) 80 cm³ desztillált vízben feloldottunk és az oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanekkor 25 cm³ desztillált vízben feloldottunk 6,43 g $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -t (0,019 mol) és ezt az oldatot is mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. A két oldatot összeöntöttük és így réz(II)-, illetve itrium-acetát vegyes oldatát nyertük, amelyhez folyamatos keverés közepette fokozatosan 12,11 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t adagoltunk. A kapott reakcióelegy színét fokozatosan kékről szürkésfeketévé váltó folyadék volt, amely végülis, mintegy 20 perc elteltével feketésbarna színt vett fel. A szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és a 75 °C hőmérséklet fenntartása mellett mintegy 1 órán keresztül forraltuk. Ezt követően a meleg szuszpenziót szórással szárítottuk, mégpedig Buchi-féle laboratóriumi berendezéssel, amelynek bemenetén 215 °C hőmérsékletet biztosítottunk. A létrejött porított anyag közepesen szürke színű volt, a finomszemcsés szerkezet gömb alakú részecskékből tevődött össze, ömlesztett, a permetezéses szárításra jellemző halmazállapotot mutatva. Összesen 13,03 g prekursor port nyertünk ki. A szórva szárítással készített prekursor anyag porából 1,25 g mennyiséget vékony rétegben

alumínium-trioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett kompozíciót levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletre indítottuk és mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 875 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 0,72 g-nak adódott. A poron elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy összetétele az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlettel írható le, benne nyomokban szennyezőként $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ és BaCuO_2 volt. A megfigyelések eredményei hibahatáron belül azonosak voltak az I. táblázatban összefoglaltakkal. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy az eljárással nyert $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék ortogonális rombos szimmetriájú volt.

7. PÉLDA

11,06 g $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2$ -t (0,072 mol) 100 cm³ desztillált vízben feloldottunk, néhány csepp hangyasavat adva a vízhez és az oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanekkor 15,14 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t (0,048 mol) és 2,70 g Y_2O_3 -t összeőröltünk és az őrlményt achát mozsárban törővel, kézi erővel kevertük, homogenizáltuk. A kapott szilárd keveréket a hangyasavas formiátoldathoz kevertük. Az így kapott szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és a 75 °C hőmérséklet fenntartása mellett pasztaszerű állapot eléréséig beforraltuk. A kapott sűrű konzisztenciájú anyagot teljes kiszáradásáig tovább melegítettük, majd a szilárd kompozíciót vákuumkemencébe helyeztük, ahol 1 órán keresztül hőkezeltük. Az így előállított készítményt achát mozsárban porítottuk és kézi erővel, törő alkalmazásával homogén anyagot nyertünk. A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint ez a prekursor por alig volt kristályos, benne azonosítható fázis(ok) nem volt(ak) észlelhető(k).

A fentiek szerint elkészített prekursor anyag porából 1,04 g mennyiséget vékony rétegben alumínium-trioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett kompozíciót levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletre indítottuk és mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 900 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 0,67 g-nak adódott. A rajta elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy összetétele az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlettel írható le, benne nyomokban szennyezőként $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ és BaCuO_2 volt. A megfigyelések eredményei hibahatáron belül azonosak voltak az I. táblázatban összefoglaltakkal. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy az eljárással nyert $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék ortogonális rombos szimmetriájú volt.

8. PÉLDA

10,65 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t (0,036 mol) 25 cm³ desztillált vízben feloldottunk. Egyidejűleg ugyancsak 25 cm³ desztillált vízben 5,39 g $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t (0,012 mol) feloldottunk. A két oldatot összeöntöttük és a réz(II)-nitrátot, valamint az ittrium-nitrátot tartalmazó vegyes oldatot 75 °C hőmérsékletre melegítettük. Ehhez lassan 7,57 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t (0,024 mol) adagoltunk és az oldatot eközben kevertük. Az oldatot, pontosabban az így kapott szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és a 75 °C hőmérséklet fenntartása mellett pasztaszerű állapot eléréséig beforraltuk. A kapott sűrű konzisztenciájú anyagot teljes kiszáradásáig tovább melegítettük, majd a szilárd kompozíciót vákuumkemencébe helyeztük, ahol néhány órán keresztül tovább szárítottuk. Az így előállított anyagot achát mozsárban porítottuk és kézi erővel homogén, világoskék színű port nyertünk. A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint ez a prekursor por alig volt kristályos, benne azonosítható fázis(ok) nem volt(ak) észlelhető(k). A kapott anyag tömege 14,69 g volt.

A fentiek szerint elkészített prekursor anyag porából 1,12 g mennyiséget vékony rétegben alumínium-trioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett kompozíciót levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletre indítottuk és mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 875 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 0,62 g-nak adódott. A rajta elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy összetétele az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlettel írható le, benne kis mennyiségben szennyezőként BaCuO_2 és CuO volt. A megfigyelések eredményei hibahatáron belül azonosak voltak az I. táblázatban összefoglaltakkal. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy az eljárással nyert $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék ortogonális rombos szimmetriájú volt. A Meissner-effektus meglétére irányuló vizsgálat tanúsága szerint a kompozíció mintegy 90 K kritikus hőmérséklettel kezdődő szupravezetést mutatott.

9. PÉLDA

7,19 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,036 mol) 50 cm³ desztillált vízben feloldottunk és a kapott oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanekkor összeőröltünk 4,06 g BaO_2 -t (0,024 mol) és 1,35 g Y_2O_3 -t (0,006 mol) és ezt az őrlményt achát mozsárban kézzel aprítottuk és homogenizáltuk. A szilárd halmazállapotú keveréket igen óvatosan az oldathoz öntöttük és az így kapott réz(II)-acetátos oldatot melegítve szuszpenziót állítottunk elő. Az óvatosságot az tette szükségessé, hogy a por beadagolásakor gáz (oxigén) fejlődött, és ettől a folyadék erőteljesen habosodott. A kapott elegy színét fokozatosan feketésbarnára váltó folyadék volt. Ezt a szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és 75 °C hőmérséklet fenntartása mel-

lett pasztaszerű állapot eléréséig beforraltuk. Az így nyert sűrű konzisztenciájú anyagot teljes kiszáradásáig tovább melegítettük, majd a szilárd kompozíciót tokos kemencébe helyeztük, ahol mintegy 16 órán keresztül tovább szárítottuk. A leírt módon előállított anyagot achát mozsárban porítottuk és kézi erővel homogén, sötétbarna színű port nyertünk. A kapott kompozíció tömege 11,24 g volt.

A fentiek szerint elkészített prekursor anyag porából 1,11 g mennyiséget vékony rétegben alumínium-trioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett kompozíciót levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletre indítottuk és mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 875 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 0,76 g-nak adódott. A rajta elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy összetétele az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ képlettel írható le, benne nyomokban szennyezőként BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ és BaCO_3 volt. A megfigyelések eredményei hibahatáron belül azonosak voltak az I. táblázatban összefoglaltakkal. Ezek az eredmények egyértelműen azt bizonyítják, hogy az eljárással nyert $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű termék ortogonális rombos szimmetriájú volt.

10. PÉLDA

7,294 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,036 mol) 100 cm³ desztillált vízben feloldottunk és ezt az oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel. Ugyanekkor összeőröltünk 8,387 g Bi_2O_3 -t (0,018 mol), 9,007 g $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{BH}_2\text{O}$ -t (0,036 mol), valamint 1,363 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -t (0,018 mol) és ezt az örlémenyt achát mozsárban kézzel aprítottuk és homogenizáltuk. A szilárd halmazállapotú keveréket óvatosan az oldathoz öntöttük és az így kapott réz(II)-acetátos oldatot melegítve szuszpenziót állítottunk elő. A kapott elegy színét a kezdeti világoskékéről fokozatosan, mintegy öt perc alatt feketésbarnára váltó folyadék volt. Ezt a szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és 75 °C hőmérséklet fenntartása mellett pasztaszerű állapot eléréséig beforraltuk. A kapott sűrű konzisztenciájú anyagot teljes kiszáradásáig tovább melegítettük. Az így előállított anyagot achát mozsárban porítottuk és kézi erővel homogén, sötétbarna színű port nyertünk. A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint ez a prekursor por alig volt kristályos, benne azonosítható fázis(ok) nem volt(ak) észlelhető(k). A kapott anyag tömege 11,24 g volt.

A fentiek szerint elkészített prekursor anyag porából egy adagot (1,11 g mennyiséget) vékony rétegben alumínium-trioxid tégely aljára vittünk fel és az így rétegezett kompozíciót levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletre indítottuk és mintegy 20 °C/perc sebességgel értük el a kiégetés kívánt mintegy 875 °C hőmérsékletét. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A

kemencét ezt követően kikapcsoltuk és hagytuk, hogy belső terének hőmérséklete 100 °C alá süllyedjen, majd a mintát belőle kivettük. A kapott por alakú anyag fekete színű volt, tömege 0,79 g-nak adódott. A rajta elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy a termék ortogonális rombos szimmetriájú volt, névleges összetétele a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ képlettel írható le, benne kis mennyiségben ugyancsak ortogonális rombos szerkezetű $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ugyancsak volt. A Meissner-effektus meglétére irányuló vizsgálat tanúsága szerint a por alakú kompozíció hozzávetőlegesen 72 K kritikus hőmérséklettel kezdődő szupravezetést mutatott.

Az előzőek szerint előállított mintát aprítottuk, újból őrltük, majd a már leírt menetrendet követve ismételt kiégettük. Az így módon létrejött anyagon porítása után elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeként kitűnt, hogy a termék az előzőhöz képest még inkább ortogonális rombos szimmetriájú volt, névleges összetétele a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ képlettel írható le, benne kisebb mennyiségben ezúttal is volt ugyancsak ortogonális rombos szerkezetű $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$. A Meissner-effektus meglétére irányuló vizsgálat tanúsága szerint a por alakú kompozíció mintegy 82 K kritikus hőmérséklettel kezdődő szupravezetést mutatott.

11. PÉLDA

Desztillált vízben (250 cm³) 7,294 g $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t (0,036 mol) és 6,867 g $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ -t (0,018 mol) feloldottunk és az így nyert oldatot mintegy 75 °C hőmérsékletre melegítettük fel és ezt a hőmérsékletet tartottuk. Ugyanekkor összeőröltünk 11,357 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t (0,036 mol) és 1,363 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -t (0,018 mol) és ezt az örlémenyt achát mozsárban kézzel aprítottuk és homogenizáltuk. A szilárd halmazállapotú keveréket óvatosan az oldathoz öntöttük és az így kapott tallium-acetátos és réz(II)-acetátos oldatot melegítve szuszpenziót állítottunk elő. A kapott elegy színét a kezdeti világoskékéről fokozatosan, mintegy öt perc alatt feketésbarnára váltó folyadék volt. Ezt a szuszpenziót folyamatosan keverésben tartottuk és 75 °C hőmérséklet fenntartása mellett teljes kiszáradásig melegítettük. Az így előállított anyagot achát mozsárban porítottuk és kézi erővel homogén prekursor port nyertünk. A fentiek szerint elkészített prekursor anyag porából egy adagot levegő jelenlétében kemencében hevítettük fel. A hevítést szobahőmérsékletre indítottuk és a kiégetés során a hőmérsékletet a mintegy 850 °C-tól mintegy 915 °C-ig terjedő tartományban tartottuk. Ez utóbbit hozzávetőlegesen 2 órán keresztül tartottuk. A kapott terméken elvégzett szerkezeti vizsgálatok eredményeként az adódott, hogy az tetragonális szimmetriájú volt, névleges összetétele a $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ képlettel írható le.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Javított eljárás szupravezető anyagok előállítására, amikoris por alakú alapanyagot oxigéntartalmú at-

moszférában 1000 °C alatti hőmérsékleten égetünk, és ezzel $M_wA_zCu_xO_x$ összetételű szupravezető anyagot állítunk elő, ahol M jelentése lehet Bi, Tl, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm és Lu, A jelentése lehet bárium, kalcium és stroncium közül legfeljebb kettő, amelynél ha M jelentése Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm vagy Lu, akkor A jelentése Ba, w értéke 1, z értéke 2, v értéke 3, x értéke 6,5 és 7,0 között van, ha M jelentése Bi és A jelentése Sr, vagy M jelentése Tl és A jelentése Ba, w értéke 2, z értéke 2, v értéke 1 és x értéke 6,0 és 6,5 között van, ha M jelentése Bi és A jelentése Sr és Ca, w értéke 2, z értéke Sr_2Ca -nak megfelelően 3, v értéke 2 és x értéke 8,0 és 9,0 között van, míg ha M jelentése Tl, A jelentése Ba és Ca, w értéke 2, továbbá z értéke vagy Ba_2Ca -nak megfelelően 3, amikor is v értéke 2 és x értéke 8,0 és 9,0 között van, vagy Ba_2Ca_2 -nek megfelelően 4, amikor is A jelentése Ba_2Ca_2 , v értéke 3 és x értéke 10,0 és 11,5 között van, az előállítást úgy végezzük, hogy az M, A összetevők és a Cu közül legalább egy oxigéntartalmú vegyületét és a másik kettő alkalmas vegyületét összekeverjük, ezzel száraz prekursor anyagot állítunk elő, amelyben a vegyületek mennyiségével az M : A : Cu : O atomarányra a prekursor anyagban a w : z : v : x arányt biztosítjuk, majd a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában égetjük és hűtjük az $M_wA_zCu_xO_x$ összetételű szupravezető anyag előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a prekursor anyagot vizes oldat száraz anyagként állítjuk elő, ahol a vizes oldat készítése céljából réz-karboxilát vagy réznitrát vizes oldatát és

(1) az A oxidját, vagy hidroxidját vagy peroxidját és M_2O_3 -t, vagy

(2) az A hidroxidját és M karboxilátját vagy nitrátját összekeverjük, majd a kapott szuszpenziót szárítjuk és ezzel a prekursor száraz anyagát nyerjük

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ha w értéke 1, a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában 850 °C és 950 °C közötti hőmérsékleten y-nak 6,0 és 6,4 közötti értékével jellemzett $MBa_2Cu_3O_y$ összetételű vegyület kialakulásáig hevítjük, majd oxigéntartalmú atmoszférában hűtjük az $MBa_2Cu_3O_x$ összetételű anyag létrejöttéig

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ha M jelentése Bi, a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában 850 °C és 875 °C közötti hőmérsékleten hevítjük

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ha M jelentése Tl, a prekursor anyagot az oxigéntartalmú atmoszférában 850 °C és 920 °C közötti hőmérsékleten hevítjük

5. Javított eljárás szupravezető anyagok előállítására, amikor is $M_wA_zCu_xO_x$ összetételű szupravezető anyagot állítunk elő, ahol M jelentése lehet Bi, Tl, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm és Lu, A jelentése lehet bárium, kalcium és stroncium közül legfeljebb kettő, amelynél ha M jelentése Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm vagy Lu, akkor A jelentése Ba, w értéke 1, z értéke 2, v értéke 3, x értéke 6,5 és 7,0 között van, ha M jelentése Bi és A jelentése Sr, vagy M jelentése Tl és A jelentése Ba, w értéke 2, z értéke 2, v értéke 1 és x

értéke 6,0 és 6,5 között van, ha M jelentése Bi és A jelentése Sr és Ca, w értéke 2, z értéke Sr_2Ca -nak megfelelően 3, v értéke 2 és x értéke 8,0 és 9,0 között van, míg ha M jelentése Tl, A jelentése Ba és Ca, w értéke 2, továbbá z értéke vagy Ba_2Ca -nak megfelelően 3, amikor is v értéke 2 és x értéke 8,0 és 9,0 között van, vagy Ba_2Ca_2 -nek megfelelően 4, amikor is A jelentése Ba_2Ca_2 , v értéke 3 és x értéke 10,0 és 11,5 között van, az előállítást úgy végezzük, hogy az M, A összetevők és a Cu legalább egy-egy vegyületét összekeverjük, ezzel prekursor anyagot állítunk elő, amelyben a vegyületek mennyiségével az M : A : Cu : O atomarányra a prekursor anyagban a w : z : v : x arányt biztosítjuk, *azzal jellemezve*, hogy

(a1) az A alkáliföldfém hidroxidját, oxidját vagy peroxidját és M_2O_3 -t, ahol M az előbb felsorolt ritkaföldfémek egyike, bizmut vagy tallium, réz(II)-karboxiláttal vagy réz(II)-nitráttal 50 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten vizes oldatban összekeverjük vagy

(a2) ritkaföldfém, illetve tallium alapú oxidos kompozíciónál az alkáliföldfém hidroxidját réz és ritkaföldfém vagy tallium karboxilátját és/vagy nitrátját tartalmazó vizes oldatban 50 °C és 100 °C közötti hőmérsékleten összekeverjük, ezzel kívánt atomarányban az M elemet az A alkáliföldfém és rézet tartalmazó szuszpenziót készítünk, majd

(b) a szuszpenziót szárítjuk és belőle a prekursor anyagot por alakú készítményként nyerjük, majd

(c) a készítményből kiégetéssel szupravezető tulajdonságú anyagot állítunk elő.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy rézvegyületként réz vizes oldatba vitt legalább egy karboxilátját használjuk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karboxilát(ok)ként acetát(ka)t használunk.

8. Az 5–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az A alkáliföldfém forrásaként alkáliföldfém hidroxidját használjuk és a $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ és/vagy $Ca(OH)_2$ összetételű hidroxidot vizes oldatként visszük a folyamatba.

9. Az 5–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szupravezető tulajdonságú anyag előállítása céljából a ritkaföldfém alapú oxidot tartalmazó prekursor anyagot mintegy 850 °C és mintegy 950 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, ezen a hőmérsékleten 6,0 és 6,4 között fekvő y értéket mutató $MBa_2Cu_3O_y$ összetételű anyag létrejöttéig tartjuk, majd a kapott anyagot oxigéntartalmú atmoszférában hűtjük, a hűtést por alakú, $MBa_2Cu_3O_x$ összetételű anyag eléréséig folytatjuk, ahol x értéke 6,5 és 7,0 között van

10. Az 5–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ritkaföldfém alapú oxidként ittrium-trioxidot használunk.

11. Az 5–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szupravezető tulajdonságú anyag előállítása céljából bizmut alapú oxidot tartalmazó prekursor anyagot 850 °C és 875 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, ezen a hőmérsékleten 6,5 és 7,0 között fekvő x értéket mutató $MBa_2Cu_3O_x$ összeté-

telű anyag létrejöttéig tartjuk, majd szükség szerint a kapott anyagot oxigéntartalmú atmoszférában hűtjük.

12. Az 5–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szupravezető tulajdonságú anyag előállítása céljából tallium alapú oxidot tartalmazó prekursor anyagot 850 °C és 920 °C közötti hőmérsékletre hevítjük, ezen a hőmérsékleten 6,5 és 7,0 között fekvő x értéket mutató $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

összetételű anyag létrejöttéig tartjuk, majd szükség szerint a kapott anyagot oxigéntartalmú atmoszférában hűtjük.

5 13. Az 5–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a prekursor anyagot préseljük, majd oxigéntartalmú atmoszférában hevítés közben szintereljük és hűtés közben oxigéntartalmú atmoszférában tartjuk.