

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

268 564

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 B 12/00

(21) PV 4040-87.P  
(22) Prihlášené 03 06 87

(40) Zverejnené 14 08 89  
(45) Vydané 31 08 90

(75)  
Autor vynálezu

HAJKO VLADIMÍR ml. ing. CSc.,  
DIKO PAVEL ing. CSc., KOŠICE  
CSACH KORNEL RNDr. CSc., MOLDAVA NAD BODVOU  
MOLOKÁČ ŠTEFAN ing. CSc., KOŠICE

(54) Spôsob prípravy supravodiča s kritickou  
teplotou nad 30 K

(57) Riešenie spočíva v príprave zliatiny všeobecného vzorca I

$\text{Re-D}/(\text{x})\text{M}(1-\text{x})$  /I/

kde Re znamená prvok zo skupiny vzácnych zemín, alebo prvok 3a podskupiny periodickej tabuľky prvkov, D znamená prvok 2a podskupiny periodickej tabuľky prvkov, M znamená kov a x je hodnota v rozmedzí  $10^{-4}$  až  $5 \cdot 10^{-1}$ , s nasledujúcou oxidáciou v atmosfére obsahujúcej kyslík, s výhodou v kyslíkovej atmosfére, pri teplote prednostnej oxidácie prvkov Re a D, s výhodou pri teplote do 800 K, po dobu vytvorenia oxidovej vrstvy s koncentráciou prvkov Re a D odpovedajúcou supravodivej fáze. Kritická teplota supravodiča sa mení od 30 K do 93 K v závislosti od vzácnej zeminy a spôsobu tepelného spracovania. Tieto supravodiče je možné použiť v technickej praxi tam, kde sa požadujú supravodiče s teplotou prechodu pod 30 K.

Vynález sa týka spôsobu prípravy supravodiča s kritickou teplotou nad 30 K.

Do roku 1986 sa v technickej praxi využívali zliatiny väčšinou na báze niobu, ktoré vykazovali supravodivosť s maximálnou teplotou prechodu do normálneho stavu  $T_c$  23 K. Ani v laboratórnych podmienkach neboli do roku 1986 pripravené materiály s kritickou teplotou vyššou než 23,6 K (kritická teplota supravodivej zliatiny  $Nb_3Ge$ ).

Po roku 1986 sa vo svetovej odbornej literatúre objavili správy o supravodivých materiáloch s kritickou teplotou nad 30 K. (napr. G. Bednarz, K.A. Müller, J. Phys. B64 (1986) 189; J. Cava a kol., Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 408; C. W. Chu a kol., Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 405). Jedná sa o tzv. supravodivé keramiky na báze oxidov vzácnych zemín, bária a medi. Spôsob prípravy spočíva v tavení oxidov vzácnych zemín, bária a medi po ich predchodcom zlisovaní a následnom tepelnom spracovaní žíhaním na vzduchu alebo kyslíkovej atmosfére. Hlavnými nevýhodami tohto spôsobu je vysoký podiel drahých surovín (až 50 %) a výsledný produkt sa zatiaľ nedá v technickej praxi využiť aj keď vysoká kritická teplota (nad teplotou varu kvapalného dusíka) je z hľadiska technickej praxe veľmi atraktívna.

Úvedené nedostatky rieši spôsob prípravy supravodiča s kritickou teplotou nad 30 K podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa vytvorí zliatina všeobecného vzorca I



kde Re znamená prvok zo skupiny vzácnych zemín, alebo prvok 3a podskupiny periodickej tabuľky prvkov, D znamená prvok 2a podskupiny periodickej tabuľky prvkov, M znamená kov a x je hodnota v rozmedzí  $10^{-4}$  až  $5 \cdot 10^{-1}$ . Zliatina sa nechá oxidovať v atmosfére obsahujúcej kyslík, výhodne v kyslíkovej atmosfére, pri teplote prednostnej oxidácie prvkov Re a D, s výhodou pri teplote do 800 K po dobu vytvorenia oxidovej vrstvy s koncentráciou prvkov Re, D odpovedajúcou supravodivej fáze.

Fritom atomárny pomer medzi prvkom vzácnnej zeminy alebo prvkom 3a podskupiny a prvkom 2a podskupiny periodickej tabuľky sa volí v nepriamom pomere ich difúzných koeficientov v kovovej matici tak, aby pri tepelnom spracovaní sa na povrchu vytvorila štruktúra zodpovedná za supravodivosť. Vo väčšine prípadov sa jedná o perovskitovú štruktúru, pritom podiel vzácnnej zeminy alebo prvku 3a podskupiny a prvku 2a podskupiny v zliatine je v rozmedzí 0,01 % až 50 % v závislosti od požadovanej hrúbky supravodivej vrstvy. Z hľadiska nákladov a technických parametrov je najvhodnejší 5 %-ný sumárny podiel týchto dvoch prvkov.

Takto pripravená zliatina sa nechá oxidovať v atmosfére obsahujúcej kyslík výhodne v spektrálne čistom kyslíku pri teplote prednostnej oxidácie prvku vzácnnej zeminy alebo prvku 3a podskupiny a prvku 2a podskupiny periodickej tabuľky po dobu vytvorenia oxidovej vrstvičky s koncentráciou odpovedajúcou supravodivej fáze.

Hlavné výhody spôsobu prípravy podľa vynálezu sú:

- zo zliatiny je možné tvarovaním pripraviť materiály vhodné pre technickú prax
- pri výrobe sa ušetrí viac než 45 % drahých materiálov pri nezmenených technických parametroch supravodiča.

Predmet vynálezu je demonštrovaný na príkladoch prevedenia.

#### Príklad 1

Príprava supravodiča  $Sm-Ca-CuO_4$

##### a) Príprava zliatiny:

|         |                     |         |
|---------|---------------------|---------|
| navážka | 3 % at. Sm Samárium | 99,9 %  |
|         | 2 % at. Ca Vápnik   | 99,9 %  |
|         | 95 % at. Cu Meď     | 99,99 % |

Zliatina sa vytvorí tavením v inertnej atmosfére (spektrálne čistý argón) pri tlaku 0,03 MPa a teplote 1430 K po dobu 5 min. pomocou stredofrekvenčného ohrevu. Potom nasleduje schladenie na izbovú teplotu s rýchlosťou chladenia 1 K/s.

b) Príprava supravodivej vzorky:

zo zliatiny sa vyreže napr. pomocou elektroiskrovej rezačky kváder rozmerov  $0,4 \times 1, 2 \times 10 \text{ mm}^3$ , ktorý sa vyleští (drsnosť povrchu je menšia než 0,8 ČSN 014450), omyje v čistom benzíne a opláchne v etylalkohole. Následne sa žíha na vzduchu pri teplote 600 K po dobu 30 min a nechá sa vychladnúť.

Nameraná kritická teplota je 39 K.

Príklad 2

Príprava supravodiča Sm-Ba-CuO<sub>4</sub>

a) Príprava zliatiny:

|         |         |          |        |
|---------|---------|----------|--------|
| navážka | 3 % Sm  | Samárium | 99,9 % |
|         | 2 % Ba  | Bárium   | 99,9 % |
|         | 95 % Cu | Meď      | 99,9 % |

Ďalší postup ako v prípade 1a).

b) Príprava supravodivej vzorky:

zo zliatiny sa vyreže hranol  $0,4 \times 1, 2 \times 10 \text{ mm}^3$ . Po vyleštení (drsnosť menšia než 0,8 podľa ČSN 014450) sa očistí čistým benzínom a omyje etylalkoholom. Následne sa žíha na vzduchu po dobu 30 min. a v kyslíkovej atmosfére po dobu 30 min. v oboch prípadoch pri teplote 600 K a nechá sa vychladnúť. Nameraná kritická teplota je 63 K.

Príklad 3

Príprava supravodiča Y-Ba-CuO<sub>4</sub>

a) Príprava zliatiny:

|         |         |        |         |
|---------|---------|--------|---------|
| navážka | 3 % Y   | Ytrium | 99,9 %  |
|         | 2 % Ba  | Bárium | 99,9 %  |
|         | 95 % Cu | Meď    | 99,99 % |

Ďalej sa postupuje ako v príklade 1a).

b) Príprava supravodivej vzorky:

Postupuje sa ako v príklade 2b). Nameraná kritická teplota je 87 K.

Príklad 4

Príprava supravodiča Gd-Ba-CuO<sub>7</sub>

a) Príprava zliatiny:

navážka 5 % Gd Gadolinium + Ba Bárium, pričom  
molárny pomer Gd:Ba = 1:2  
a čistota materiálov Gd, Ba je 99,9 %

Ďalší postup je ako v príklade 1a).

b) Príprava supravodivej vzorky:

Postup ako v príklade 1b), pričom žihacia teplota je 650 K a doba žihania 60 min. Nameraná kritická teplota je 90 K.

## Príklad 5

Príprava supravodiča Eu-Ba-CuO<sub>7</sub>

## a) Príprava zliatiny:

navážka 5 % Eu Európium + Ba Barium  
 pričom molárny pomer Eu:Ba = 1:2  
 a čistota materiálov Eu, Ba je 99,9 %,  
 95 % Cu Meď čistoty 99,99 %.

Ďalší postup je ako v príklade 1a).

## b) Príprava supravodivej vzorky:

Postup je rovnaký ako v príklade 1b). Nameraná kritická teplota je 93 K.

Zliatiny je možné pripraviť v tvare hranola, válca, drôtu, káblika a pod.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy supravodiča s kritickou teplotou nad 30 K, vyznačujúci sa tým, že zliatina všeobecného vzorca I



kde Re znamená prvok zo skupiny vzácnych zemín, alebo prvok 3a podskupiny periodickej tabulky prvkov,

D znamená prvok 2a podskupiny periodickej tabulky prvkov,

M znamená kov a

x je hodnota v rozmedzí  $10^{-4}$  až  $5 \cdot 10^{-1}$ ,

sa nechá oxidovať v atmosfére obsahujúcej kyslík, pri teplote prednostnej oxidácie prvkov Re a D, s výhodou pri teplote do 800 K, po dobu vytvorenia oxidovej vrstvy s koncentráciou prvkov Re, D odpovedajúcou supravodivej fáze.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1, vyznačuje sa tým, že kov M je meď.
3. Spôsob prípravy podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že atomárny pomer medzi prvkami Re:D je v nepriamom pomere ich difúzných koeficientov v kove M vedúcim k tvorbe supravodivej zlúčeniny, najmä perovskitovej a hodnota x je do 0,05.
4. Spôsob prípravy podľa 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že sa zliatina nechá oxidovať v kyslíkovej atmosfére.