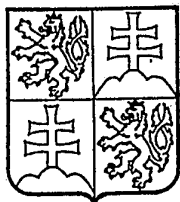


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 935

(21) PV 2732 - 89.W

(22) Přihlášeno

03 05 89

(40) Zveřejněno

14 08 90

(45) Vydáno

25 05 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 G 3/02

(75) Autor vynálezu

STÁVEK JIŘÍ ing. CSc., KOBYLÍ NA MORAVĚ,
ZAPLETAL VLADIMÍR ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy vysokoteplotního supravodiče

(57)

Podstatou řešení je příprava chemického prekursoru vysokoteplotního supravodiče a jeho dopování ionty stříbra, zlata nebo platiny řízenou krystalizací srážením. Tento způsob přípravy vysokoteplotních supravodičů umožňuje získat prekursor se smícháním komponent na submikrometrové úrovni s definovaným gradientem složek a s vysokou schopností ke spékání. Dopování vysokoteplotního supravodiče umožňuje zvýšit žádoucím způsobem elektrické, magnetické a mechanické vlastnosti tenkých a silných vrstev nebo tablet.

Vynález se týká způsobu přípravy vysokoteplotních supravodičů typu A-B-Cu-O řízenou krystalizací srážením z roztoku, kde A představuje kation v oxidačním stupni 3+ s velikostí iontového poloměru v intervalu 0,080 až 0,120 nm, popřípadě libovolnou kombinací takovýchto iontů, a B představuje kation v oxidačním stupni 2+ s velikostí iontového poloměru v intervalu 0,090 až 0,140 nm, popřípadě libovolnou kombinací takovýchto iontů.

Vysokoteplotní supravodiče o kritických teplotách vyšších než je bod varu kapalného dusíku nabízejí širokou škálu aplikací v technické praxi. Pro jejich praktické využití je nezbytné zvládnout definovaný způsob jejich přípravy, kdy je potřebné získat supravodivé materiály s těmito vlastnostmi:

- materiál by měl mít vysokou hustotu proudu a neměl by ztrácet své vlastnosti i za přítomnosti silných magnetických polí,
- materiál by měl mít dobré mechanické vlastnosti, zejména dostatečnou houževnatost při lomu a ohebnost,
- způsob přípravy by měl umožnit reprodukovatelnou přípravu vysokoteplotního supravodiče ve velkém výrobním měřítku.

V publikované literatuře lze najít řadu způsobů přípravy vysokoteplotních supravodičů, které se mohou principiálně rozdělit na přípravu v malém měřítku a přípravu ve velkém měřítku. Protože literatura o přípravě vysokoteplotních supravodičů je velmi obsáhlá, bude účelné pro snazší orientaci roztřídit způsoby přípravy vysokoteplotních supravodičů podle jejich principu. Způsoby přípravy vysokoteplotních supravodičů uvádí tabulka I.

Pro praktické aplikace je potřebné zvládnout přípravu různých tvarů vysokoteplotních supravodičů: pásy, dráty, tenké a silné vrstvy a jejich nanášení na různé podložky, kompaktní tělesa a podobně. V odborné literatuře byla publikována řada prací, z nichž vyplývá, jak je obtížné optimalizovat metody velkého výrobního měřítka, které vedou k získávání vysokoteplotních supravodičů o požadovaných elektrických, magnetických a mechanických vlastnostech, které by byly navíc odolné vůči nežádoucím účinkům stárnutí supravodiče, například vlivem okolní atmosféry.

Cílem předkládaného vynálezu je nalzení takového způsobu přípravy vysokoteplotních supravodičů, který by umožnil vytvářet tenké nebo tlusté vrstvy, jejich nanášení na různé substráty, vytvářet pásy nebo kompaktní supravodiče a současně zabezpečit splnění požadovaných elektrických, magnetických a mechanických vlastností.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy vysokoteplotního supravodiče typu A-B-Cu-O. A představuje kation v oxidačním stupni 3+ s velikostí iontového poloměru 0,080 až 0,120 nm, popřípadě libovolnou kombinací takových iontů, B je kation v oxidačním stupni 2+ s velikostí iontového poloměru 0,090 až 0,140 nm, popřípadě libovolná kombinace takových iontů. Supravodič je dopován atomy stříbra, zlata nebo platiny. Způsob přípravy supravodiče se vyznačuje tím, že chemický prekurzor vysokoteplotního supravodiče a dopantu je připraven v jedné šarži nebo odděleně řízenou krystalizací srážením s takovým aniontem, který vytváří s kationty A, B, Cu a dopantu málo rozpustné sloučeniny o hodnotě součinu rozpustnosti $pK_s > 6,0$. Řízené srážení se provádí za přítomnosti hydrofilního koloidu typu derivátu kyseliny polyakrylové, želatiny vyrobené z kostí nebo kůže zvířat nebo ryb, derivátů želatiny, štěpů želatiny, roubovaných polymerů želatiny s jinými polymery, albuminu, kaseinu, derivátů celulózy, derivátů cukrů, derivátů škrobů. Dále syntetických hydrofilních vysokomolekulárních látek jako polyvinylalkoholu a jeho deri-

vátů, poly-N-vinylpyrrolidonu, kyseliny polymethakrylové a jejich derivátů, polyakrylamidu, polyvinylimidazolu, polyvinylpyrazolu, polyvinylmethoxazolidonu, popřípadě kopolymerů obsahujících opakující se jednotky výše uvedených polymerů. Vznikající sraženina se stabilizuje přidávkou další sloučeniny, vytvářející s výše uvedenými kationty málorozpustné sloučeniny o hodnotě a součinu rozpustnosti $pK_s > 2,0$, a to v množství až $0,1 \text{ mol/l}$ kationtů A,B,Cu a dopantu. Řízené srážení se provádí v rozsahu teplot $1^\circ \text{ až } 90^\circ \text{C}$, pH $0,5$ až $12,0$ při koncentraci sráženého aniontu v krystalizátoru - $\log = 0,5$ až $(pK_s - 2)$.

Suspenze chemického prekurzoru vysokoteplotního supravodiče a dopantu se připraví řízenou krystalizací srážením odděleně. Před nanesením na podložku se smíchají nebo se nanášejí ve vrstvách.

Dopant se přidává do krystalizátoru před přítokem, za současného přítoku nebo po ukončení přítoku kationtů A,B a Cu v jedné šarži.

Funkcí dopantu, přidávaného v některém stadiu přípravy vysokoteplotního supravodiče je:

1. vytvořit inertní vrstvu na přechodu podložka-vysokoteplotní supravodič, která zabraňuje difuzi a reakci vysokoteplotního supravodiče s podložkou,
2. vytvořit izolační vrstvu, která stabilizuje povrch vysokoteplotního supravodiče vůči okolním vlivům atmosféry jako například vzdušná vlhkost, oxid uhličitý a podobně,
3. zvýšit reaktivitu zrn supravodiče ke slinování a dosažení vysokých měrných hmotností blízkých teoretické hodnotě,
4. zlepšit mechanické vlastnosti vysokoteplotního supravodiče.

Na výběr vhodného dopantu, kterým se ovrství povrch supravodiče, se klade velký důraz. Pro volbu vhodného dopantu by měly být splněny následující požadavky:

1. srovnatelný teplotní koeficient s vysokoteplotním supravodičem,
2. dostatečná mechanická pevnost,
3. teplota tání dopantu by měla být vyšší, než teplota tepelného zpracování vysokoteplotního supravodiče,
4. chemická inertnost k vysokoteplotnímu supravodiči,
5. propustnost pro kyslík při teplotách, při kterých se upravuje stechiometrie kationtů vůči kyslíku,
6. chemická inertnost ke kyslíku,
7. relativně levný materiál a dostupný.

V důsledku těchto striktních požadavků je výběr dopantu velmi omezen, a to na stříbro a zlato. Z ekonomického hlediska je výhodnější použití stříbra, které se na vzduchu taví při 961°C a v atmosféře kyslíku při 940°C . Kovové stříbro při vysokých teplotách neoxiduje a propouští kyslík. Při zahřívání oxidu nebo uhličitánu stříbrného dochází k rozkladu na kovové stříbro a ostatní reakční zbytky při teplotách nižších než 500°C .

V literatuře bylo publikováno několik způsobů dopování vysokoteplotních supravodičů stříbrem. Yurek (priorita 26.1.1987) připravil slitinu kovů $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Ag}$, která byla kontro-

lovaným způsobem oxidována a vedla k získání vysoce kvalitních vysokoteplotních supravodičů. Velká skupina prací se zabývala konvenční přípravou vysokoteplotního supravodiče: směs oxidů nebo uhličitánů byla tepelně zpracována, získaný vysokoteplotní supravodič byl rozemlet a smísen s oxidem stříbrným. Tento postup však nemůže překonat segregaci složek na mikrometrové úrovni. Další série prací se zabývala přípravou tenkých vrstev na vhodné podložce tak, že jednotlivé kationty byly nanášeny postupně včetně atomů stříbra. Takto byly připraveny tenké vrstvy supravodiče dopované stříbrem. Nevýhodou tohoto procesu je jeho malé měřítko a použití složitých aparatur.

Způsob přípravy vysokoteplotních supravodičů navrhovaný v tomto vynálezu představuje relativně jednoduchý, levný a reprodukovatelný proces. Chemický prekurzor vysokoteplotního supravodiče a jeho dopace stříbrem nebo zlatem jsou provedeny řízenou krystalizací srážením v jednom nebo ve více krocích. Provedením přípravy vysokoteplotního supravodiče podle navrhovaného způsobu se dosáhne:

1. segregace vysokoteplotního supravodiče a dopantu se potlačí do submikrometrové oblasti,
2. lze zabezpečit ovrstvení všech zrn, vysokoteplotního supravodiče dopantem o rovnoměrné tloušťce,
3. u tenkých nebo silných vrstev lze zabezpečit jejich rovnoměrnou tloušťku a složení na submikrometrové úrovni.

Příprava vysokoteplotního supravodiče řízenou krystalizací srážením spočívá v tom, že při dvouproudovém srážení jsou přiváděny roztoky směsi kationtů a srážedla současně, ale odděleně do krystalizátoru, kde se během srážecího děje udržují reakční podmínky na potřebných hodnotách. Tímto způsobem dochází k intimnímu smísení reagujících partnerů na submikrometrové úrovni a jejich spolusrážení. Je-li použito vhodného lyofilního koloidu, potom po odstranění nežádoucích vedlejších produktů probíhající srážecí reakce, lze provést velmi definovaný polev: rovnoměrná tloušťka polevu a segregace složek na submikrometrové úrovni. V dalších krocích během sušení se odstraní těkavé látky a během tepelného zpracování dojde k rozkladu lyofilního koloidu a rozklad chemických prekurzorů. Během všeobecně známých způsobů se vytvoří potřebná stechiometrie kationtů vůči kyslíku, čímž vzniká supravodivá fáze.

Znakem tohoto vynálezu je způsob dopování vysokoteplotního supravodiče atomy stříbra nebo zlata řízenou krystalizací srážením, přičemž dopování lze provést v jednom kroku spolu s přípravou chemického prekurzoru nebo ve dvou nebo více krocích, kdy se odděleně řízenou krystalizací srážením připraví chemický prekurzor vysokoteplotního supravodiče a prekurzor dopantu, a k dopování dochází po smísení dvou suspenzí nebo po polevu jednotlivých vrstev na podložku.

Způsob přípravy ilustrují připojené výkresy, kde na obr. 1 je průběh sušení prekurzoru supravodiče v proudu vzduchu, na obr. 2 je ukázán tepelný režim přípravy supravodiče a na obr. 3 jsou schematicky znázorněny přeměny prekurzoru na vysokoteplotní supravodič a jeho densifikaci.

Srovnávací příklad

Řízenou krystalizací srážením byly připraveny vysokoteplotní supravodiče $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ a $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,8}\text{Cu}_{3,6}\text{O}_x$ tímto způsobem:

počáteční podmínky v krystalizátoru:

1 000 ml deionizované vody + ethanol (1 : 1)
 30 g inertní želatiny
 $\text{pH} = 5.0$
 $\text{pC}_2\text{O}_4 = 2.0$
 $t = 35^\circ\text{C}$.

Do krystalizátoru byly přidávány způsobem řízené krystalizace srážením roztoky:

- 1 000 ml 0,7 M roztoku kationtů Y^{3+} , Ba^{2+} a Cu^{2+} v molárním poměru 1 : 2 : 3 a 1 000 ml 0,7 M ethanolového roztoku kyseliny šťavelové,
- 1 000 ml 1,0 M roztoku kationtů Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} v molárním poměru (1,6 : 0,4 : 2 : 1,8 : 3,6) a 1 000 ml 1,0 M ethanolového roztoku kyseliny šťavelové.

Způsob přítoku roztoků byl volen tak, že objemová rychlost přítoku do krystalizátoru byla lineárně zvyšována tak, aby rychlost přítoku na konci byla 20krát vyšší, než na počátku a celková doba přítoku byla 30 minut.

Během přítoku reaktantů byla udržována konstantní hodnota $\text{pH} = 5.0$ regulovaným přítokem amoniaku do krystalizátoru a koncentrace šťavelanových iontů na hodnotě $\text{pC}_2\text{O}_4 = 2.0$ regulací přítoku roztoku kyseliny šťavelové.

Po ukončení srážení byla suspenze flokulována přidavkem acetonu. Po ochlazení na 10°C byl flokulát třikrát promyt promývacím roztokem: voda + ethanol (1 : 1), $\text{pH} = 5.0$ a $\text{pC}_2\text{O}_4 = 2.0$. Promytý flokulát byl uložen v lednici a sloužil k odebrání podílů.

Příprava tablet:

- bylo odebráno takové množství flokulátu, ze kterého bylo možno připravit 5 g vysoko-teplotního supravodiče. Flokulát byl sušen 12 hodin při 100°C , aby byla odpařena kapalina zadržaná želatinou. Potom byla provedena kalcinace při 250°C po dobu 24 hodin. V dalším stupni byl prášek zahříván při 400°C po dobu 24 hodin v proudu kyslíku, aby byl odstraněn uhlík. Potom byla zvýšena teplota na 930°C po dobu 10 hodin. Po ochlazení byly vylisovány tablety, znovu spékány při 930°C a žíhány v proudu kyslíku při 450°C . Standardní metodou byla proměřena závislost $R - T_c$ a naměřena hodnota $T_c = 92\text{ K}$ a $J_c = 450\text{ A/cm}^2$.

Příprava vrstev:

- flokulát byl redispergován a po přidavku formaldehydu byl polit na podložky MgO , SrTiO_3 , ZrO_2 (9 mol% Y_2O_3), SiO_2 v takovém množství, aby tloušťka vrstvy byla v rozsahu 20 až $100\text{ }\mu\text{m}$ (po tepelném zpracování). Kritickými kroky přípravy vrstev je sušení suspenze a tepelný rozklad lyofilního koloidu, kdy se rozhoduje o kvalitě vznikající vrstvy, protože při nevhodně pro etapách sušení a rozkladu koloidu dochází ke vzniku různých defektů, jako například vznik mikrotřelin, nerovnoměrnému polevu, odprýsknutí vrstvy od podložky a podobně.

Na obr. č. 1 jsou uvedeny podmínky sušení pro vrstvu suspenze oxalátů Y^{3+} , Ba^{2+} a Cu^{2+} , vysrážených za přítomnosti inertní želatiny, na dříve uvedených podložkách. Na

obr. č. 2 jsou uvedeny podmínky tepelného zpracování chemického prekursoru, tímto způsobem byl připraven $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ s hodnotou $T_c = 90 \text{ K}$ a $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,8}\text{Cu}_{3,6}\text{O}_x$ na podložce SrTiO_3 s hodnotou $T_c = 102 \text{ K}$.

Příklad 1

Řízenou krystalizací srážením byla připravena suspenze oxalátu stříbrného tímto způsobem:

počáteční podmínky v krystalizátoru:

1 000 ml deionizované vody + ethanol (1 : 1)

30 g inertní želatiny

pH = 5,0

$\text{pC}_2\text{O}_4 = 2,0$

$t = 35^\circ\text{C}$.

Do krystalizátoru byly přidávány způsobem řízené krystalizace srážením roztoky 1,4 M dusičnanu stříbrného a 0,7 M ethanolového roztoku kyseliny šťavelové. Způsob přítoku roztoků byl volen tak, že objemová rychlost do krystalizátoru byla lineárně zvyšována tak, aby rychlost přítoku na konci byla 20krát vyšší, než na počátku a celková doba přítoku byla 30 minut a objem roztoků byl 1 000 ml.

Během přítoku reaktantů byla udržována konstantní hodnota pH = 0,5 regulovaným přítokem amoniaku do krystalizátoru a koncentrace šťavelanových iontů na hodnotě $\text{pC}_2\text{O}_4 = 2,0$ regulací přítoku roztoku kyseliny šťavelové.

Po ukončení srážení byla suspenze flokulována přidavkem acetonu. Po ochlazení na 10°C byl flokulát třikrát promyt promývacím roztokem: voda + ethanol (1 : 1), pH = 5,0 a $\text{pC}_2\text{O}_4 = 2,0$. Promytý flokulát byl uložen v lednici a sloužil k odeběrání podílů pro provedení dopace vysokoteplotního supravodiče stříbrem.

Dopace stříbrem byla provedena podle schéma uvedeném na obr. 3a. Na podložku byla nalita vrstva suspenze s oxalátem stříbrným, po vysušení a rozložení želatiny a oxalátu stříbrného při 500°C byl na tuto podložku nalit chemický prekursor vysokoteplotního supravodiče. Podle dříve uvedených postupů byla suspenze vysušena a tepelně zpracována. Nalezené hodnoty T_c a J_c jsou uvedeny v tabulce II pro jednotlivé typy supravodičů. Molar-
lární poměr stříbra ku množství vysokoteplotního supravodiče byl 1 : 10.

Příklad 2

V tomto příkladu bylo použito chemických prekursorů vysokoteplotního supravodiče a dopantu, které byly připraveny podle dříve uvedených postupů. Suspenze byly naneseny na podložku podle schéma uvedeném na obr. 3b. Blíže k podložce byla suspenze s oxalátem stříbrným. Vrstva byla vysušena a tepelně zpracována podle dříve uvedeného postupu. Molar-
lární poměr stříbra ku množství vysokoteplotního supravodiče byl 1 : 10.

Příklad 3

V tomto příkladu byl proveden třívrstvý polev podle schéma uvedeném na obr. 3c. Takto dopovaný supravodič byl podroben zkoušce vlivu vody na jeho stálost. Ponořením

supravodiče do vody a po vysušení bylo zjištěno, že nedošlo k destrukci struktury vysokoteplotního supravodiče.

Příklad 4

V tomto příkladu byly smíchány obě suspenze prekurzorů před polevem na podložku v molárním poměru dopant Ag: prekurzor supravodiče 1 : 10. Suspenze byly míchány po dobu 35 min při teplotě 35 °C a potom byla suspenze nalita na podložku podle schéma uvedeném na obr. 3d.

Příklad 5

Řízenou krystalizací srážením byly připraveny chemické prekurzory jako ve srovnávacím příkladu. Po ukončení přítoku kationtů Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} nebo Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} do krystalizátoru byly přiváděny roztoky 1,4 M dusičnanu stříbrného a 0,7 M kyseliny šťavelové rychlostí 10 ml/min po dobu 10 minut. Reakční podmínky v krystalizátoru byly obdobné jako ve fázi růstu částic chemického prekurzoru vysokoteplotního supravodiče.

Tabulka I Vlastnosti vysokoteplotních supravodičů dopovaných stříbrem

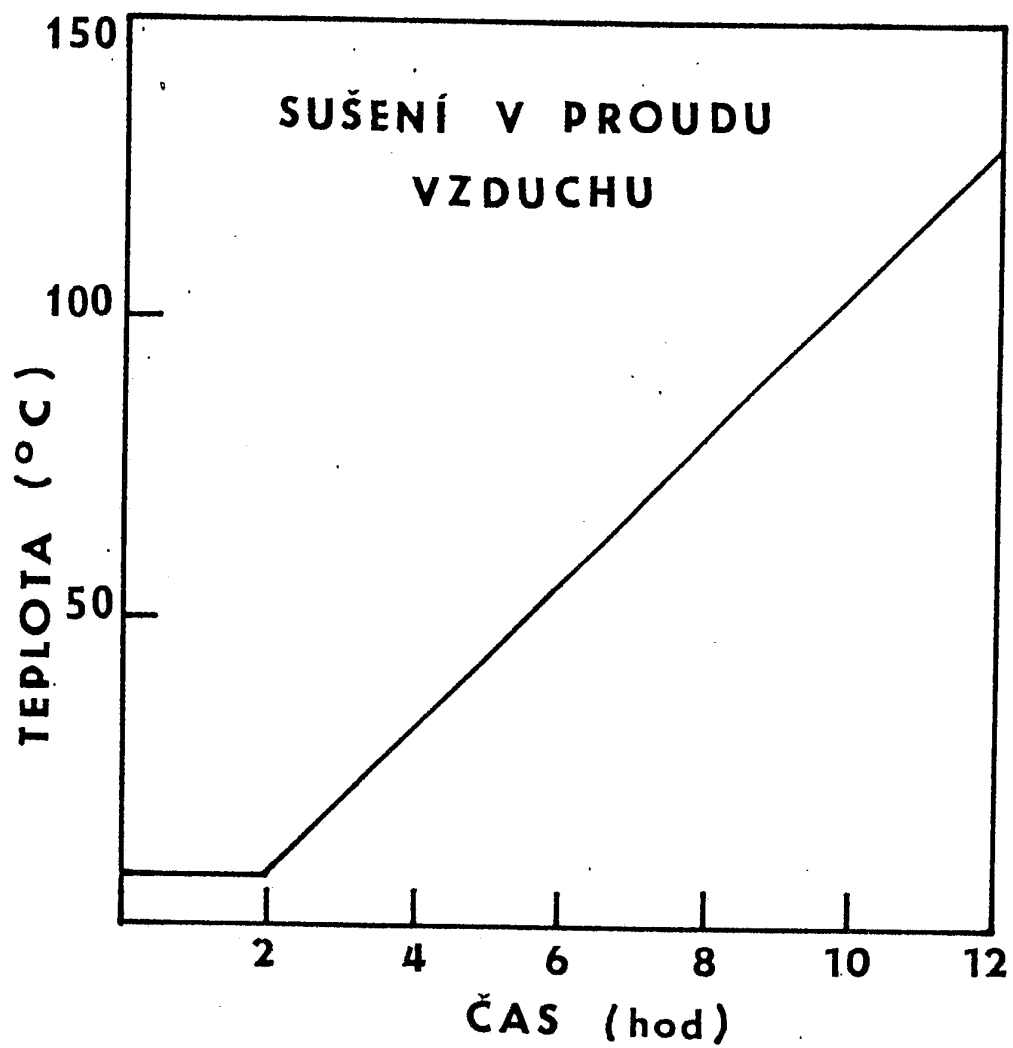
Příklad	Způsob polevu	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$		$Bi_{1,6}Pb_{0,4}Ca_2Sr_{1,8}Cu_{3,6}O_x$	
		T_c (K)	J_c (A/cm ²)	T_c (K)	J_c (A/cm ²)
Srovn.	VSV	82	350	78	480
	$SrTiO_3$				
1	VSV	90	750	101	850
	Ag				
	$SrTiO_3$				
2	VSV	92	1050	105	1200
	Ag				
	$SrTiO_3$				
3	Ag	92	1300	105	1400
	VSV				
	Ag				
	$SrTiO_3$				
4	směs suspenzí prekurzorů	92	3500	103	4500
	$SrTiO_3$				
5	vrstvené částice Ag	93	6500	105	8500
	$SrTiO_3$				

VSV = vysokoteplotní supravodič

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

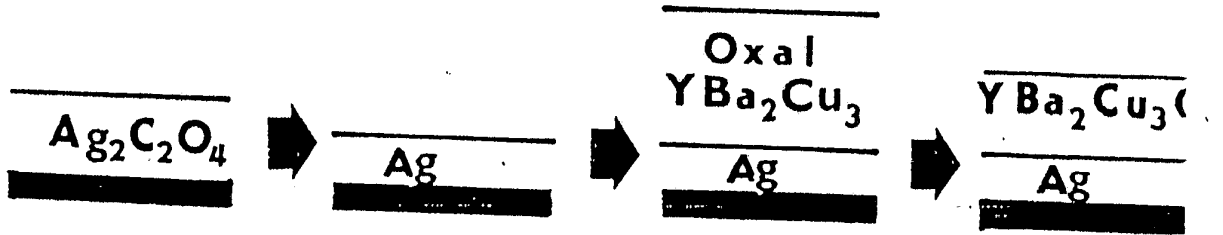
1. Způsob přípravy vysokoteplotního supravodiče typu A - B - Cu - O, kde A představuje kation v oxidačním stupni 3+ s velikostí iontového poloměru v intervalu 0,080 až 0,120 nm, popřípadě libovolnou kombinací takovýchto iontů a B představuje kation v oxidačním stupni 2+ s velikostí iontového poloměru v intervalu 0,090 až 0,140 nm, popřípadě libovolnou kombinací takovýchto iontů, který je dopován atomy stříbra, zlata nebo platiny, vyznačující se tím, že chemický prekursor vysokoteplotního supravodiče a dopantu je připraven v jedné šarži nebo odděleně řízenou krystalizací srážení s takovým aniontem, který vytváří s kationty A,B,Cu a dopantu málorozpustné sloučeniny o hodnotě součinu rozpustnosti $pK_s > 6,0$, přičemž řízené srážení se provádí za přítomnosti hydrofilního koloidu typu derivátu kyseliny polyakrylové, želatiny vyrobené z kostí nebo kůže zvířat nebo ryb, derivátů želatiny, štěpů želatiny, roubovaných polymerů želatiny s jinými polymery, albuminu, kazeinu, derivátů celulózy, derivátů cukrů, derivátů škrobů, syntetických hydrofilních vysokomolekulárních látek jako polyvinylalkoholu a jeho derivátů, poly-N-vinylpyrrolidonu, kyseliny polymethakrylové a jejích derivátů, polyakrylamidu, polyvinylimidazolu, polyvinylpyrazolu, polyvinylmethoxazolidonu, popřípadě kopolymerů obsahujících opakující se jednotky výše uvedených polymerů a vznikající sraženina se stabilizuje přidávkou sloučeniny, vytvářející s kationty málorozpustné sloučeniny o hodnotě součinu rozpustnosti $pK_s < 7,0$, a to v množství až 0,1 mol/mol kationtů A,B,Cu a dopantu, přičemž řízené srážení se provádí v rozsahu teplot 1 °C a 90 °C, pH = 0,5 až 12,0, za koncentrací sráženého aniontu v krystalizátoru - log c = 0,5 až ($pK_s - 2$).
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že suspenze chemického prekursoru vysokoteplotního supravodiče a dopantu se připraví řízenou krystalizací srážení odděleně a před nanesením na podložku se smíchají nebo se na podložku nanáší postupně ve vrstvách.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dopant přidává do krystalizátoru před přítokem, za současného přítoku nebo po ukončení přítoku kationtů A,B a Cu v jedné šarži.

3 výkresy

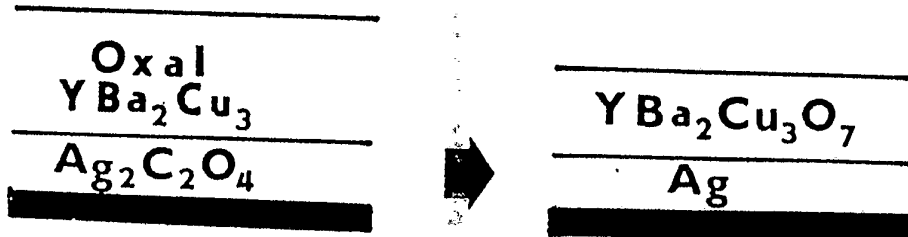


Obr. 1

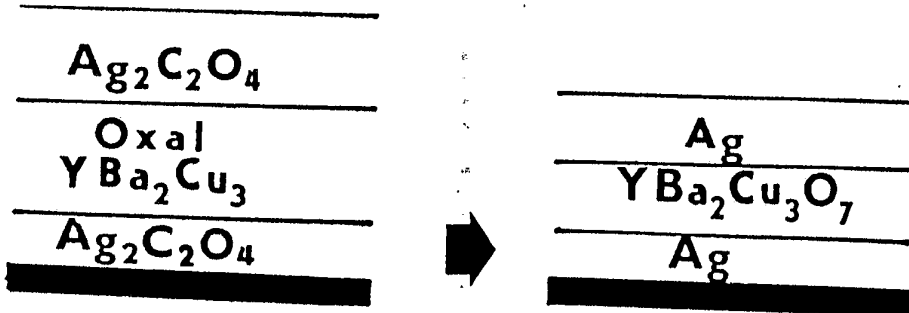
a



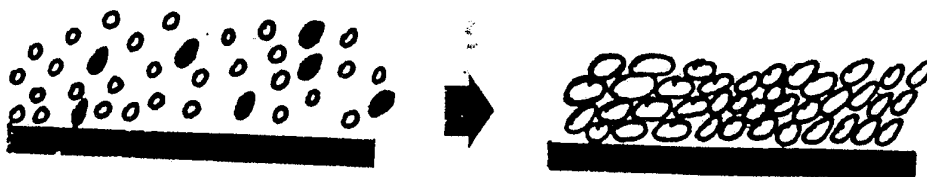
b



c



d



e

