



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

(19) UA (11) 19993 (13) C1

(51) C 23 C 18/12; C 23 C 28/02; H 01 B 35/00

ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАДПРОВІДНОГО ПОКРИТТЯ

1

(21) 94020412

(22) 25.02.93

(24) 25.12.97

(46) 25.12.97. Бюл. № 6

(56) Патент ФРГ № 3838256, кл. C 04 B 35/00, 1989.

(72) Семиноженко Володимир Петрович, Іщук Валерій Максимович, Боярчук Тетяна Павлівна, Демірська Ольга Вікторівна, Хайлова Олена Генадіївна, Чергінець Віктор Леонідович

(73) Науково-технічний комплекс "Інститут монокристалів" АН України

(57) Способ получения высокотемпературного сверхпроводящего покрытия, предусматривающий приготовление исходного раствора солей металлов-компонентов высокотемпературного сверхпроводящего соединения и многоосновных органических

2

кислот в многоатомном спирте, нанесение его на подложку с последующим термическим разложением нанесенного слоя и отжигом, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что исходный раствор готовят смешиванием водного раствора нитратов металлов-компонентов высокотемпературного сверхпроводящего соединения с суммарной концентрацией катионов не более 1,5 моль/л с раствором лимонной кислоты в этиленгликоле при отношении лимонной кислоты не менее 2:1 и этиленгликоля 7:1 молей на 1 моль катионов металлов-компонентов высокотемпературного сверхпроводящего соединения, затем приготовленный раствор выдерживают при 343–353 К до образования полимерного вязкого раствора, а термическое разложение нанесенного слоя проводят путем высокоскоростного нагрева на воздухе при температуре 1113–1193 К.

Изобретение относится к области сверхпроводимости и может быть использовано при изготовлении высокотемпературных сверхпроводящих ВТСП-проводов и других сверхпроводников, которые могут найти применение в вычислительной технике, радиотехнике, энергетике.

По своему техническому решению наиболее близок к заявляемому нами способу, способ, описанный в патенте [1], который и выбран нами в качестве прототипа.

В качестве прекурсоров для изготовления покрытия используют гомогенный раствор, содержащий металлы-компоненты ВТСП с мольной долей 5–30%. Для приго-

товления раствора рекомендуется использовать хлориды, нитраты, оксалаты, цитраты, алкогольаты, растворенные в различных растворителях. Растворы наносят на подложку многократно до достижения толщины 1–199 мкм, преимущественно 1–5 мкм. Для достижения хорошей адгезии температура разложения солей выбрана в интервале 1123–1223 К. Покрытие нагревают до 1223 К, а затем охлаждают со скоростью 1–3°С/мин в атмосфере кислорода до 673–773 К. При этой температуре покрытие выдерживают в течение 4–16 часов и охлаждают до комнатной температуры со скоростью 274–276 К в минуту. По данному способу получают покрытие $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ с $T_c = 87$ К.

(19) UA (11) 19993 (13) C1

Плотностей критического тока в получаемых покрытиях авторы не приводят.

Описанный способ обладает рядом существенных недостатков:

- используемые для получения покрытия иттриевые ВТСП-соединения обладают низкой устойчивостью на воздухе;

- предлагаемый метод получения растворов путем смешения солей и растворителя нельзя признать удачным, поскольку он применим только в случае хорошо растворимых солей - хлоридов и нитратов. Цитраты и оксалаты растворяются плохо, при этом может иметь место высаливание одних катионов другими;

- пиролиз нитратов - сильных окислителей на металлических подложках может привести к сильной коррозии подложки, особенно в присутствии оснований - оксидов щелочноземельных металлов.

Описанные недостатки не позволяют получать качественные ВТСП покрытия с высокими критическими токами порядка 10^3 - 10^4 А/см² при 77 К для использования в сильноточной технике.

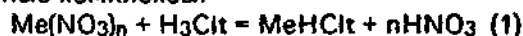
Задачей изобретения является повышение устойчивости, гомогенности и смачивающей способности исходных растворов комплексов металлов-компонентов ВТСП с анионами многоосновных органических оксикислот, предназначенных для формирования ВТСП-покрытий, а также повышения плотности и равномерности покрытия, изготовленного из этого раствора, увеличения его адгезии к подложке и достижения более высоких критических токов.

Указанная задача достигается тем, что в способе получения ВТСП-покрытия на подложке, включающем приготовление исходного раствора солей металлов-компонентов ВТСП и многоосновных органических оксикислот в многоатомном спирте, нанесение его на подложку с последующим термическим разложением нанесенного слоя, и отжиг для придания покрытию сверхпроводящих свойств, согласно изобретению, исходный раствор получают смешиванием водного раствора нитратов металлов-компонентов ВТСП с суммарной концентрацией катионов не более 1,5 моль/л с раствором лимонной кислоты в этиленгликоле, в отношении лимонной кислоты не менее 2:1 и этиленгликоля не менее 7:1 молей на 1 моль катионов металлов-компонентов ВТСП, затем раствор выдерживают при 343-353 К до образования вязкого полимерного раствора.

Термическое разложение нанесенного слоя проводят на воздухе при резком повышении температуры до 1113-1193 К в течение

20-30 сек. В качестве подложки может быть использован либо металл, либо керамический материал, устойчивый к перепаду температур 20-900°C.

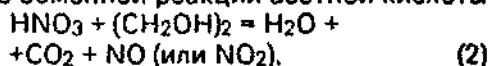
5 Получение цитратного прекурсора по предлагаемому способу состоит в том, что готовят два раствора - раствор нитратов металлов-компонентов ВТСП в воде и раствор лимонной кислоты в этиленгликоле. При сливании этих двух растворов происходит взаимодействие катионов металлов с лимонной кислотой, при этом образуются цитратные комплексы:



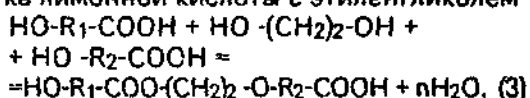
15 возможно и образование комплексов, содержащих несколько катионов и остатков лимонной кислоты.

Смесь двух растворов подвергается нагреву в течение нескольких часов (10-20)

20 при температуре не выше 353 К, что приводит к разложению образующейся в результате обменной реакции азотной кислоты



25 а также происходит удаление воды и поликонденсации цитратных комплексов и избытка лимонной кислоты с этиленгликолем



30 где R₁ и R₂ могут относиться либо к металлокомплексу, либо к лимонной кислоте. По мере удаления воды раствор загустевает и превращается в так называемый "гель", на самом деле представляющий собой вязкий раствор полимера в этиленгликоле.

Избыток лимонной кислоты взят для создания необходимых условий образования полиядерных цитратных комплексов. Избыток этиленгликоля - в соотношении 7 молей на каждый моль металло-тока компонента ВТСП-способствует беспрепятственному протеканию реакции (3). Верхний предел концентрации металло-тока в цитратном растворе обусловлен плохой растворимостью оксонитрата висмута.

Верхний предел температуры загущения раствора - 353 К обусловлен опасностью разложения комплексов и выпадения солей в осадок и, как следствие, потери гомогенности. Нижний предел температуры загущения раствора 343 К обусловлен необходимостью удаления воды и разложением выделяющейся в результате реакции (2) азотной кислоты. Время загущения выбрано таким образом, чтобы прошли до конца реакции (2) и (3).

Полученный таким образом гель устойчив в течение длительного времени (несколько месяцев), легко превращается в

золь при разбавлении этиленгликолем. Это дает возможность регулировать концентрацию компонентов в золе и вязкость раствора, и, соответственно, толщину одного слоя покрытия.

Способ получения покрытия состоит из следующих операций:

растворение при нагревании оксидов, меди, висмута в азотной кислоте;

растворение карбонатов кальция и стронция в азотной кислоте;

сливание полученных растворов и разбавление их водой;

приготовление раствора лимонной кислоты в этиленгликоле и смешивание с указанными растворами при 343–353 К и перемешивании в течение 10–20 ч до образования вязкого раствора;

нанесение полученного вязкого геля на поверхность (проволоку). В зависимости от требуемой толщины покрытия эту операцию повторяют несколько раз;

термическое разложение нанесенного слоя при 1113–1193 К в течение 20–30 сек;

отжиг нанесенного покрытия в интервале температур 1003–1133 К в течение 6–60 часов для придания покрытию сверхпроводящих свойств.

Ниже изобретение иллюстрируется конкретными примерами.

Пример 1. Растворяют при нагревании 4,67 г Bi_2O_3 и 1,59 г CuO в 20 мл HNO_3 (раствор 1). Отдельно растворяют 2,95 г SrCO_3 и 1,00 г CaCO_3 в смеси 10 мл HNO_3 и 100 мл H_2O (раствор 2). Растворяют 45 г лимонной кислоты в 80 мл этиленгликоля (раствор 3). Растворы 1 и 2 сливают вместе и добавляют раствор 3. Полученную смесь нагревают в течение 10–20 часов при температуре 343–353 К при непрерывном перемешивании до образования вязкого раствора. При необходимости полученный вязкий раствор разбавляют этиленгликолем до нужной консистенции (обычно разбавляют в 2–3 раза). Очищенную поверхность (или проволоку) погружают в приготовленный раствор-прекурсор и медленно извлекают из него, затем быстро вносят в печь, нагретую до 1073–1173 К и выдерживают там в течение 0,5–1 мин. Такую операцию повторяют 10–20 раз в зависимости от того, какое по толщине покрытие необходимо получить

Упорядник

Техред М.Моргентал

Корректор Н. Король

Замовлення 4361

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53; Львівська пл., 8

(прирост толщины пленки составляет примерно 1 мкм за одну операцию нанесения).

Для придания покрытию сверхпроводящих свойств отжиг проводят в интервале 1108–1118 К в течение 6–24 часов. Полученное покрытие имеет состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ и обладает температурой перехода в сверхпроводящее состояние 70–77 К, плотность критического тока, измеренная бесконтактным методом при 4,2 К составляет 10^5 A/cm^2 .

Пример 2. Растворяют при нагревании 4,20 г Bi_2O_3 , 2,630 г CuO и 0,62 г Pb в 40 мл HNO_3 (раствор 1). Отдельно растворяют 2,95 г SrCO_3 и 2,00 г CaCO_3 в смеси 30 мл HNO_3 и 100 мл H_2O (раствор 2). Растворяют 60 г лимонной кислоты в 120 мл этиленгликоля (раствор 3). Дальнейшее проводят так же, как и в примере 1.

В результате термообработки получают покрытие состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 96–105 К и плотностью критического тока 10^4 A/cm^2 при 4,2 К.

Пример 3. Растворяют при нагревании 4,67 г Bi_2O_3 и 2,63 г CuO в 40 мл HNO_3 (раствор 1). Отдельно растворяют 2,95 г SrCO_3 и 2,00 г CaCO_3 в смеси 30 мл HNO_3 и 100 мл H_2O (раствор 2). Растворяют 60 г лимонной кислоты в 120 мл этиленгликоля (раствор 3). Дальнейшее проводят так, как в примере 1.

В результате получают покрытие состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние 100–107 К, $3 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ и плотностью критического тока при 4,2 К.

Разработанный способ получения ВТСП покрытия на подложке по сравнению с прототипом позволяет:

1) готовить более однородные прекурсоры, обладающие более высокой устойчивостью и сохраняющие стехиометрию;

2) обеспечивать высокую адгезию покрытия к подложке при сохранении сплошности и стехиометрии покрытия за счет разработанного синтеза прекурсора и режима пиролиза;

3) получать покрытие с более высокими критическими токами - до 10^4 A/cm^2 .

