



УКРАЇНА

(19) UA (11) 7640 (13) C1

(51) H 01 B 12/00, C 23 C 28/04

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАДПРОВІДНОГО ПОКРИТТЯ

1

(21) 94041003

(22) 26.04.93

(46) 26.12.95. Бюл. № 4

(56) 1. Патент ФРГ № 3838256, кл. H 01 B 12/00, 1989.

2. Патент ФРГ № 3815460, кл. C 23 C 98/04, 1989 (прототип).

(71) Інститут монокристалів АН України

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

(73) Інститут монокристалів АН України (UA)

(57) 1. Способ получения высокотемпературного сверхпроводящего покрытия, включающий приготовление исходного раствора из солей металлов-компонентов высокотемпературного сверхпроводящего покрытия в ор-

2

ганическом растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью, нанесении его на подложку с последующим термическим разложением и отжиг, отличающийся тем, что исходный раствор готовят из смеси карбонатов металлов – компонентов высокотемпературных сверхпроводящих покрытий и раствора жирной кислоты (C₈ и выше), взятой в избытке, в органическом растворителе – спирте (C₄–C₁₈) или ароматическом углеводороде (C₇, C₈) при температуре 100–110°C, а термическое разложение проводят на воздухе при высокоскоростном нагреве до температуры 840–920°C и выдержке в течение 20–30 с.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что жирную кислоту берут с 50–100%-ным избытком.

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

Известен способ получения сверхпроводящего покрытия состава $VBa_2Cu_3O_{6+x}$ на металлические и керамические подложки цилиндрического сечения и ленты /1/. В качестве прекурсоров используют гомогенный раствор, содержащий металлы-компоненты ВТСП с молярной долей 5–30%. Для приготовления раствора рекомендуется использовать хлориды, нитраты, оксалаты, цитраты, алколяты, растворенные в различных растворителях. Растворы наносятся на подлож-

ку многократно до достижения толщины 1–100 мкм, преимущественно 1–5 мкм. Для достижения хорошей адгезии температура разложения солей выбрана в интервале 850–950°C. Покрытие нагревают до 950°C, а затем охлаждают со скоростью 1–3°C/мин в атмосфере нафтената Ca, различных алколятов Sr, Bi, Cu готовили следующим образом. Сначала готовили раствор каждого из указанных соединений в углеводородах с $T_{кип}=160–190^\circ\text{C}$. Массовая доля металлов в растворе составляла для Ca – 10, для Sr – 8, для Bi – 20 и для Cu – 11,5%. После этого указанные растворы в количестве, необходимом для выполнения соотношения Bi:Sr:Ca:Cu=1:1:1:2, добавляли в хлороформ. Концентрация меди в хлороформе составля-

(19) UA (11) 7640 (13) C1

ла 0,5–1 моль/л. Приготовленный таким образом раствор наносили на подложку из оксида магния. Слой раствора высушивали при 120–150°C в течение 30 минут на воздухе. Покрытие, состоящее из смеси соединений, подвергали пиролизу при 500°C в течение 1 часа. После многократного повторения процедур нанесения и пиролиза, когда толщина покрытия достигала 6 мкм, покрытие нагревали до 950°C со скоростью 430°C/час и выдерживали в течение 1 часа на воздухе. Охлаждение покрытия проводили со скоростью 210°C/час до 650°C; при этой температуре покрытие выдерживали в течение 1 часа и производили закалку, резко охлаждая до комнатной температуры. Полученное по этому способу покрытие имело $T_c=78$ К и плотность критического тока 100 А/см² при 73 К в нулевом поле.

Способ-прототип имеет следующие недостатки:

- при смешении растворов возможно выпадение осадков в результате реакций обмена или замены растворителя;

- исходные соединения, вследствие контакта с воздухом, могут быть частично окислены или гидролизированы, что приводит к неполному растворению их в органическом растворителе. Выбор алкоколятов следует признать неудачным вследствие сложности их получения в чистом виде;

- пиролиз проводится при низкой температуре 300–600°C, что не дает возможности полностью выжечь из покрытия углерод и карбонаты. Полученные с использованием методики [2] образцы содержали значительное количество (до нескольких масс.%) углерода в виде карбонатов и обладали низкой адгезией к подложке и большим количеством пор.

Также отмечена значительная пористость покрытия, что негативно влияет на величину получаемых критических токов.

Указанные недостатки не позволяют получить более качественное ВТСН-покрытие, что ограничивает использование способа.

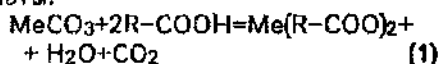
Задачей изобретения является разработка способа получения ВТСН-покрытий, в котором за счет усовершенствования стадии приготовления исходного раствора и режима термического разложения нанесенного на подложку слоя обеспечивается повышение плотности и равномерности покрытия, увеличивается адгезия покрытия к подложке, что приводит к достижению более высоких критических токов.

Решение задачи достигается тем, что в способе получения ВТСН-покрытия на подложке, включающем приготовление исход-

ного раствора солей металлов-компонентов ВТСН в органическом растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью, нанесение его на подложку с последующим термическим разложением нанесенного слоя и отжиг для придания покрытию сверхпроводящих свойств, согласно изобретению, исходный раствор приготавливают растворением смеси карбонатов металлов-компонентов ВТСН в растворе жирной кислоты ($R \geq C_8$), взятой в избытке, в предельном спирте (C_4 – C_{12}) или ароматическом углеводороде (C_7 ; C_8) при температуре 100–110°C, а термическое разложение нанесенного на подложку слоя проводят на воздухе при резком повышении температуры до 840–920°C в течение 20–30 с.

В качестве подложки может быть использован металл, либо керамический материал, устойчивый к перепаду температур 900°C. Лучшие результаты получают при использовании в качестве растворителя н-бутилового или изометилового спирта; жирную кислоту берут с 50–100%-ным избытком.

Для получения толстополеночных покрытий нами использован метод приготовления прекурсора *insitu*, т.е. получение карбоксилатов непосредственно в растворе, при этом в качестве исходных веществ выбраны карбонаты:



Если растворитель является достаточно высококипящим, то нагревание раствора выше 100°C приводит к удалению воды, и, таким образом, равновесие полностью смещается в сторону образования карбоксилата.

Нижний предел для жирных кислот – C_8 – обусловлен тем, что при меньшем количестве атомов углерода резко снижаются поверхностно-активные свойства аниона и растворимость соли в неполярных растворителях.

Нижний предел избытка кислоты – 50% – обусловлены тем, что высшие органические кислоты являются слабыми и протекание процесса (1) вправо до конца возможно лишь при значительном избытке кислоты.

Нижний предел для спирта и ароматического углеводорода обусловлен тем, что температура кипения растворителя должна превышать 100°C, поскольку более низкие температуры не способствуют удалению воды из раствора и протеканию (1) вправо до конца.

Верхний предел обусловлен тем, что растворитель должен находиться в жидком состоянии при комнатной температуре.

Нижний предел температуры проведения синтеза карбоксилатов 100°C обусловлен необходимостью удаления воды из зоны реакции

Верхний предел температуры синтеза — 110°C — обусловлен тем, что карбоксилаты Cu и Bi при более высоких температурах разлагаются, продукты разложения выпадают в осадок.

Предпочтительно использовать в качестве растворителя спирты, поскольку они сольватируют не только анионы, но и катионы металлов. Это ведет к увеличению растворимости и способствует устойчивости растворов.

П р и м е р 1. Получение карбонатов Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2.

Растворяют при нагревании 4,67 г Bi_2O_3 , 1,59 г CuO в 20 мл HNO_3 . Отдельно растворяют 2,95 г SrCO_3 и 1,00 г CaCO_3 в смеси 10 мл HNO_3 и 100 мл H_2O . Полученные растворы сливают вместе и при перемешивании вливают в раствор 26,0 г K_2CO_3 в 100 мл воды. Полученный осадок карбонатов отфильтровывают и дважды промывают на фильтре небольшими порциями 5% раствора K_2CO_3 и высушивают в сушильном шкафу при 50°C .

В 50 г толуола растворяют при нагревании до 110°C 15 г стеариновой кислоты, в полученный раствор при помешивании добавляют 2 г смеси карбонатов, полученных по описанной выше методике. Раствор нагревают при перемешивании до полного растворения осадка и прекращения выделения пузырьков газа.

Предварительно обработанную подложку или проволоку погружают в приготовленный раствор-прекурсор и медленно извлекают из него, затем быстро вносят в печь, нагретую до 840°C и выдерживают там в течение 0,5–1 мин. Такую операцию повторяют 50 раз, при этом получают покрытие толщиной 10 мкм.

Для придания покрытию сверхпроводящих свойств отжиг проводят при 840°C в течение 10 часов. Полученное покрытие имеет состав $\text{Bi}_{12}\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{4-x}$ и обладает температурой перехода в сверхпроводящее состояние 78 К и плотностью критического тока (бесконтактный метод) $5 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ при 4,2 К в нулевом поле.

В примерах 2 и 3 приведены способы получения смесей карбонатов других составов. Остальные примеры сведены в таблицу.

П р и м е р 2. Получение карбонатов Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3

Растворяют при нагревании 4,67 г Bi_2O_3 , 2,39 г CuO в 25 мл HNO_3 . Отдельно растворяют 2,95 г SrCO_3 и 2,00 г CaCO_3 в смеси 15 мл HNO_3 и 100 мл воды. Полученные растворы сливают вместе и при перемешивании вливают в раствор 34,0 г K_2CO_3 в 100 мл воды. Промывание и высушивание осадка проводят также как и в примере 1.

П р и м е р 3. Получение карбонатов Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1,8:0,2:2:2:3.

Растворяют при нагревании 4,20 г Bi_2O_3 , 0,44 г PbO и 2,39 г CuO в 25 мл HNO_3 . Отдельно растворяют 2,95 г SrCO_3 и 2,00 г CaCO_3 в смеси 15 мл HNO_3 и 100 мл воды. Дальнейшее проводят также, как и в примере 2.

Условия синтеза прекурсоров и получения покрытий, а также полученные характеристики сведены в таблицу.

Предлагаемый нами способ обеспечивает получение более стойких растворов-прекурсоров, обладающих более высокой гомогенностью и смачивающей способностью, что позволяет получить более равномерное покрытие. Полученные с использованием указанных прекурсоров покрытия не содержат пор, прочно связаны с подложкой, характеризуются высокой степенью текстуры и плотностью критического тока по меньшей мере в 10 раз большей, чем в аналогах и прототипе.

Условия синтеза и характеристики ВТСЛ-покрытий, материал подложки – серебро

№№ пп	Карбонаты № прим	m, г	Раствори- тель	У, мл	Кислота	m, г	Температура		T _c	I _c , A/cm ² 4,2 K
							синтез	пиролиз		
4	1	2	н-Бутил	50	Абиет.	15	110	900	70	3000
5	2	2	Ксилол	50	Стеар.	15	110	920	85	2000
6	3	2	и-Амил	50	Абиет.	15	100	900	90	50000
7	1	2	и-Амил	50	Абиет.	15	110	880	75	30000
8	3	2	и-Амил	50	Абиет.	18	100	880	105	50000
9	3	2	и-Амил	50	Абиет.	18	110	880	107	30000
10	3	2	и-Амил	50	Стеар.	182	100	880	110	50000
11	1	2	и-Амил	50	Абиет.	18	100	880	73	40000
12	1	2	и-Амил	50	Абиет.	18	110	880	76	30000
13	1	2	и-Амил	50	Абиет.	20	100	880	73	50000
Прото- тип	2	–	CHCl ₃	нафтенат Са, алкоголяты				500	78	100 /73K/

Сокращения: н-Бутил – н-бутиловый спирт, и-Амил – изо-амиловый спирт.
Абиет. – абиетиновая кислота, Стеар – стеариновая кислота.

7640

Упорядник В.Пузиков

Техред М.Моргентал

Коректор Н. Король

Замовлення 4526

Тираж

Підписав

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

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

