
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 28
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

PIOTR SZTERNER*

PAWEŁ PEŃCZKOWSKI**

ZBIGNIEW JAEGERMANN***

Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – otrzymywanie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ metodami prażenia

Słowa kluczowe: nadprzewodnictwo, nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe, miedziany, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, synteza w fazie stałej, prażenie.

Artykuł jest pracą przeglądową, stanowi kontynuacją cyklu publikacji dotyczących ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych, ze zwróceniem szczególnej uwagi na nadprzewodnik z rodziny miedzianów – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (nazywany też YBCO lub Y-123). Należy on do najważniejszych ceramicznych materiałów nadprzewodzących. W artykule przedstawiono podział na różne techniki otrzymania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, a bardziej szczegółowo opisano otrzymywanie YBCO konwencjonalną metodą prażenia.

1. Wstęp

W roku 1986 Bednorz i Müller z laboratorium IBM w Zurychu dokonali odkrycia nadprzewodnictwa w związkach typu La-Ba-Cu-O [1], co zapoczątkowało zainteresowanie również innymi związkami tlenowymi miedzi tzw. miedzianami. W następnym roku Wu i in. [2] odkryli nadprzewodnictwo w materiałach typu Y-Ba-Cu-O.

Związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Yttrium Barium Copper Oxide), nazywany również YBCO lub – ze względu na skład stechiometryczny – Y-123, należy do najważniejszych i najbardziej popularnych materiałów, z których otrzymuje się ceramikę nadprzewodzącą [3–4]. Związki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ stały się przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich wysoką temperaturę krytyczną $T_C \approx 92$ K, co stwarza możliwość wykorzystania w temperaturze ciekłego azotu. Ze względu na użyteczne właściwości dielektryczne i magnetyczne, doprowadziło to do

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, p.szterner@icimb.pl

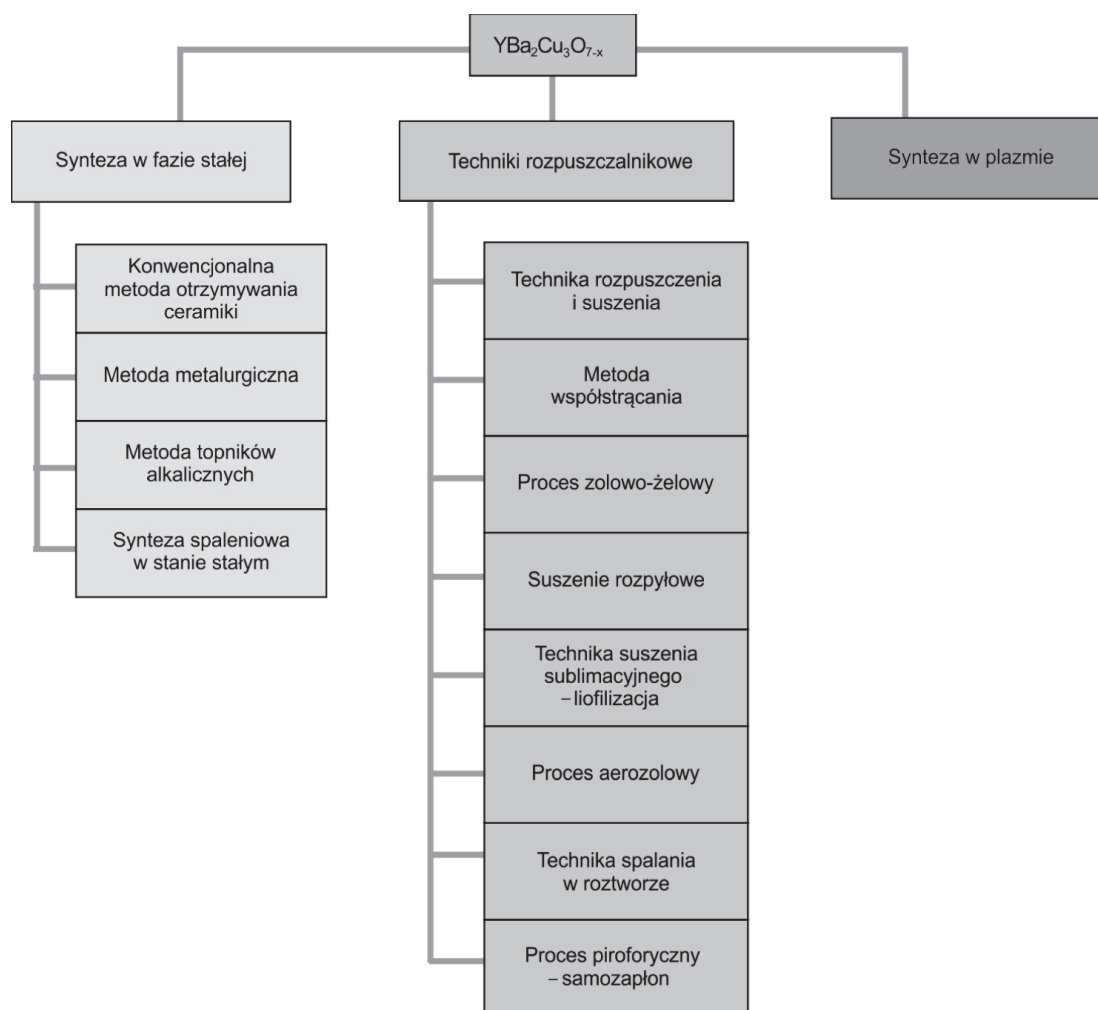
** Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, p.peczkowski@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, z.jaegermann@icimb.pl

intensywnych badań nadprzewodnictwa $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oraz poszukiwania metod pozwalających na wytworzenie ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych, w szczególności ceramiki opartej na $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, w sposób możliwie prosty i tani. W literaturze opisanych jest wiele sposobów i ich modyfikacji pozwalających na wytworzenie proszków, ceramiki polikrystalicznej i monokrystalicznych filmów $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Wybór metody zależy od przeznaczenia wytworzonego produktu.

Artykuł jest kontynuacją opracowania: *Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – podział i zastosowanie* [5], a jego celem – przedstawienie i porównanie różnych metod otrzymywania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

W ostatnich latach $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ znalazł zastosowanie w produkcji dużych przewodzących urządzeń, cienkich warstw, powłok [6], taśm [7–8] czy przewodników powlekanych. Otrzymano je przez użycie chemicznego osadzania z roztworu [9–10], elektroforetycznego nakładania powłok [8], technik natryskowych [11], procesów wykorzystujących topnienie i krystalizację ceramiki YBCO [12] oraz w procesach wytwarzania dużych kryształów [13].



Ryc. 1. Schemat podziału metod otrzymywania proszków nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [14]

Metody otrzymywania proszków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, można podzielić na 3 grupy: 1) metody obejmujące syntezę w fazie stałej, 2) techniki rozpuszczalnikowe, 3) procesy związane z parą i plazmą [14] (ryc. 1). W niniejszym artykule skoncentrujemy się na przybliżeniu konwencjonalnej metody otrzymania proszku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ w fazie stałej poprzez prażenie. Szczególny nacisk położymy na omówienie zalet i wad tej metody.

Proces technologiczny otrzymania materiału $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tą metodą, składa się z 3 głównych etapów: 1) ujednorodnienie materiału wyjściowego (prekursorów) poprzez mieszanie i mielenie, 2) prażenie, 3) spiekanie w atmosferze tlenu, co nadaje otrzymanemu materiałowi właściwości nadprzewodzące.

2. Konwencjonalna metoda prażenia

Prażenie jest najbardziej popularną metodą otrzymywania proszku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Proces ten opiera się na chemicznej reakcji w fazie stałej. Wymaga dostarczenia dużej ilości energii w postaci długiego czasu i wysokiej temperatury reakcji (ok. 70 godz., ok. 900–950°C). Kluczową operacją w tej metodzie jest mielenie/homogenizacja tlenków, węglanów lub azotanów odpowiednich kationów, a następnie ogrzewanie mieszaniny w celu otrzymania końcowego produktu. Podczas kalcynacji, która jest procesem endotermicznym, sole rozkładają się tworząc tlenki. Gazy wydzielone na powierzchni ziaren (np. CO_2) mogą być łatwo usunięte, natomiast te wydzielające się we wnętrzu ziaren mogą być uwolnione do atmosfery tylko w wyniku dyfuzji. Ponieważ proces dyfuzji jest wolny, to przemiana ziaren soli w ziarna tlenku wymaga długiego czasu reakcji (ryc. 2). Po utworzeniu się tlenków, jony składników, mianowicie Y^{+3} , Ba^{+2} , Cu^{+2} i O^{2-} , dyfundują poprzez granice ziaren Y_2O_3 , BaO i CuO , tworząc nadprzewodnik YBCO. Reakcja zachodzi najpierw na powierzchni ziaren tlenku, a później we wnętrzu ziaren drogą dyfuzji, pokonując tworzące się warstwy YBCO na powierzchni ziaren tlenku (ryc. 3).

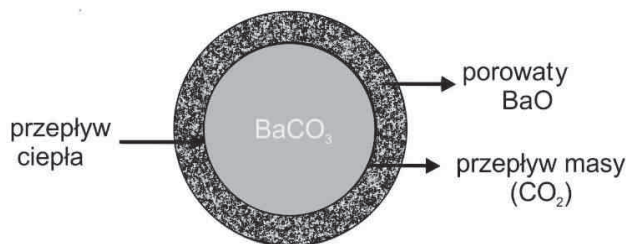
Węglan baru jest stabilny do ok. 1100°C, a następnie ulega rozkładowi termicznemu z utworzeniem tlenku. W temperaturach 808 i 963°C mają miejsce przemiany polimorficzne [15].

Czysty tlenek miedzi CuO jest stabilny do ok. 1040°C, następnie rozkłada się do Cu_2O i tworzy fazę ciekłą (eutektyka Cu_2O - CuO), a przy temperaturze 1133°C topi się. Endotermiczny efekt przy tej temperaturze jest związany z przyrostem masy. Można to interpretować jako częściowe utlenienie cieczy i utworzenie fazy stałej CuO , która po podniesieniu temperatury ulega stopieniu.

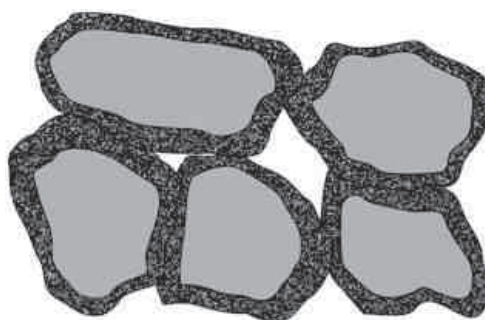
Tlenki metali ziem rzadkich, np. tlenek itru Y_2O_3 , są stabilne termicznie.

Rozkład węglanów zostaje w obecności tlenku miedzi zintensyfikowany i tworzą się proste miedziany. Szczególnie silny jest wpływ CuO na rozkład BaCO_3 [15].

W pracy [16] stwierdzono, że efekt dekarbonizacji węglanów jest aktywowany przez tlenek miedzi.



Ryc. 2. Schemat rozkładu ziarna BaCO_3 . Endotermiczna reakcja jest kontrolowana przez przepływ ciepła (ogrzewanie) i masy (wydzielanie CO_2) przez powierzchnię wytworzonego porowatego BaO [14]



Ryc. 3. Schematyczne przedstawienie warstwy produktu YBCO, utworzonej na powierzchni ziaren w mieszaninie proszku. Tworzenie YBCO jest kontrolowane przez dyfuzję reagujących składników poprzez utworzone już warstwy produktu [14]

W procesie tworzenia się YBCO występują dwa zjawiska decydujące o szybkości przebiegu reakcji: wydłużanie się drogi dyfuzji w trakcie procesu, co prowadzi do zmniejszenia szybkości tworzenia YBCO oraz tworzenie się warstwy YBCO na powierzchni ziarna, co stanowi dodatkowe spowolnienie dyfuzji wydzielającego się CO_2 z wnętrza ziarna. Wynika z tego, że na szybkość reakcji wpływ ma rozmiar ziaren użytych prekursorów oraz dokładna homogenizacja sprzyjająca lokalnym proporcjom pomiędzy kationami. Korzystne jest więc użycie drobnego proszku jako materiału wyjściowego oraz cykliczne mielenie/homogenizacja i obróbka cieplna mieszaniny. Niekorzystnym zjawiskiem podczas mielenia jest możliwość pojawienia się zanieczyszczeń związanych ze ścieraniem się materiału, z którego zrobione są mielniki. Stąd dosyć trudne jest otrzymanie w takim procesie czystej fazy proszku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Trudne jest też oddzielenie nieprzereagowanych związków od produktów w celu otrzymania czystego nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Innym niekorzystnym zjawiskiem jest ubytek jonów Ba^{2+} i Cu^{2+} na skutek ich parowania podczas kalcynacji w temperaturze powyżej 900°C [17].

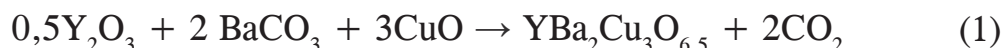
Pomimo tych ograniczeń, konwencjonalna metoda prażenia w fazie stałej jest stosunkowo łatwa do przeprowadzenia i powszechnie używana do otrzymywania proszków nadprzewodników ceramicznych. Liczne badania syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

wykazały, że wybór prekursorów, zastosowanych technik mieszania i sposobów prowadzenia procesu odgrywają ważną rolę w tworzeniu fazy nadprzewodzącej oraz mają wpływ na właściwości otrzymanego materiału [18–20].

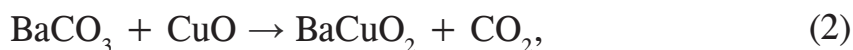
Popularną metodą, której poświęcono wiele badań [18–19] jest kalcynacja mieszaniny tlenku miedzi (CuO), węglanu baru (BaCO_3) oraz tlenku itru (Y_2O_3). Na podstawie przeprowadzonej analizy składu fazowego XRD zaobserwowano, że kiedy jednym z substratów jest BaCO_3 , otrzymanie czystej fazy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ wymagało prowadzenie długiej kalcynacji powyżej 900°C . Długi czas kalcynacji jest wymagany z powodu powolnego rozkładu węglanów [19]. Czas kalcynacji może być skrócony, a temperatura obniżona, gdy do reakcji użyjemy materiału wyjściowego o submikronowej wielkości ziaren. Zaobserwowano, że otrzymanie homogenicznej mieszaniny węglanów i tlenków jest niezbędne do otrzymania czystego materiału YBCO [20].

Innym problemem związanym z syntezą z prekursorów węglanowych jest pozostałość nieprzereagowanych węglanów w materiale po wypalaniu w tlenie, która – obok innych czynników – wpływa na obniżenie temperatury krytycznej i gęstości prądu krytycznego [21–22].

Sumaryczna reakcja tworzenia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ może być zapisana w postaci [15]:



Reakcja (1) jest jedynie zapisem formalnym i jako taka nie zachodzi. Natomiast są możliwe trzy reakcje następcze [15, 23–25]:



Opierając się na wynikach rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że przy ogrzewaniu materiału wyjściowego, tworzenie się fazy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jest poprzedzone powstawaniem tzw. fazy zielonej Y_2BaCuO_5 . Reakcje syntezy są czułe na następujące czynniki: wielkość i czystość ziaren proszków wyjściowych oraz szybkość i sposób obróbki termicznej [15, 25]. Wykazano, że nadmiar Y_2O_3 (w stosunku do stechiometrii Y-123) przyspiesza przebieg reakcji, ale powiększa ilość tworzącej się „fazy zielonej” jako półproduktu.

W dostępnej literaturze jest wiele publikacji opisujących metodę otrzymywania proszku nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ drogą prażenia. Różnią się one pomiędzy sobą modyfikacjami procesu technologicznego tego nadprzewodnika, które wprowadzili autorzy prac w celu poprawy jego właściwości w stanie nadprzewodzącym [26–30].

W celu ujednorodnienia mieszaniny prekursorów, autorzy publikacji [26–29] zastosowali ucieranie proszków w moździerzu. Aby operacja była bardziej efektywna, proces prowadzili w obecności etanolu lub wody dejonizowanej.

Ważnym czynnikiem wpływającym na jakość otrzymanego spieku jest wielkość ziaren proszku. Im mniejsze, tym w końcowym produkcie będzie występowało mniej porów oraz będą mniejsze przestrzenie międzyziarnowe, w wyniku czego cechy nadprzewodzące otrzymanego materiału będą lepsze [29].

W pracach [18, 27, 29] został opisany proces technologiczny wytwarzania nadprzewodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Po rozdrobnieniu, ujednorodnieniu i wysuszeniu, mieszanina zostaje poddana pierwszemu procesowi prażenia w temperaturze 900–950°C przez ok. 24 godziny w atmosferze powietrza. Celem tego etapu jest wytworzenie związku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ o strukturze rombowej [27]. Aby uniknąć przemiany fazy rombowej w fazę tetragonalną, schładza się następnie mieszaninę do temperatury 450°C, zachowując stałą szybkość chłodzenia w zakresie od 2 do 4°C/min [27]. W trakcie procesu pierwszego prażenia, mogą się wytworzyć również inne, niepożądane fazy, takie jak: BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 i $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$. W celu pozbycia się tych faz, otrzymaną mieszaninę ponownie mieli się i poddaje drugiemu procesowi prażenia, według takiej samej krzywej temperaturowej jak to miało miejsce w pierwszym procesie [27]. Zarówno podczas pierwszego, jak i drugiego prażenia materiał jest wygrzewany w temperaturze ok. 450°C przez kilkanaście godzin w celu odpowiedniego natlenienia proszku.

Ważną operacją technologiczną, zamykającą proces otrzymywania materiału $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jest wypalenie w tlenie. Jej celem jest zminimalizowanie współczynnika x we wzorze YBCO. Na właściwości otrzymanego materiału ma wpływ parametr tlenowy x . Pomiędzy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,4}$ materiał jest izolatorem i antyferromagnetykiem. Nadprzewodnictwo pojawia się dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,4}$, a dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ temperatura krytyczna osiąga najwyższą wartość $T_c = 94$ K (dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $T_c = 92$ K). Równocześnie następuje zmiana struktury krystalograficznej od tetragonalnej do nadprzewodzącej – rombowej [27–31]. Spiek otrzymany po drugim prażeniu powinien zostać rozdrobniony, tak aby otrzymać ziarna o jak najmniejszych rozmiarach, które wypala się w atmosferze przepływającego tlenu w temperaturze 900–950°C, w czasie od 18 do 24 godzin, po czym schładza do temperatury 450°C, zachowując stałą szybkość chłodzenia od 2 do 5°C/min [29]. Badania przeprowadzone przez Chrobak [29] oraz Blatter i in. [30] wykazały, że istotnym czynnikiem mającym wpływ na temperaturę krytyczną T_c otrzymanego nadprzewodnika jest maksymalna temperatura wypalania w atmosferze tlenowej.

W celu uniknięcia wtórnej reakcji BaO z CO_2 (powstającym podczas rozkładu BaCO_3), zamiast BaCO_3 został użyty BaO_2 . Materiał otrzymany z BaO_2 wykazuje nadprzewodzące właściwości bez konieczności przeprowadzania dodatkowego wypalania w atmosferze tlenowej i nie jest zanieczyszczony węglanami [32–35]. W przypadku użycia BaO_2 szybko powstaje faza rombowa, podczas gdy w przypadku użycia BaCO_3 dla otrzymania fazy rombowej wymagana jest wysoka

temperatura i długi czas ogrzewania ze względu na konieczność rozłożenia węglanu [34]. Nadmiar tlenu w BaO_2 , jak przedstawiono w pracy [34], wpływa na powstanie fazy nadprzewodzącej bez konieczności dodatkowego spiekania w tlenie. Otrzymany tą metodą $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ charakteryzuje się większą stabilnością i odpornością na działanie wody, niż $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ otrzymany w standardowej metodzie proszkowej z użyciem węglanów [34]. Jednakże zarówno BaO_2 , jak i BaO są higroskopijne i z tego względu trudno byłoby je zastosować w technologiach przemysłowych.

Nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ może być także otrzymany przez prażenie Y_2O_3 , CuO z $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [36]. W celu otrzymania jednorodnej fazy nadprzewodzącej $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, w metodzie tej konieczne jest przeprowadzenie kilkukrotnego prażenia w czasie 12 godzin, w temperaturze 750–800°C [36]. Jedną z wad syntezy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ z prekursorów azotanowych jest niska zawartość tlenu w otrzymanym $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [37]. Ujemną stroną takiej technologii jest też wydzielanie niekorzystnych dla środowiska naturalnego gazów NO_x .

Alternatywnym sposobem otrzymania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jest użycie jako prekursorów tlenków BaCuO_2 i $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. W metodzie tej unika się problemów związanych z rozkładem węglanów [38].

Do otrzymania proszków YBCO wysokiej jakości, oprócz doboru proszków wyjściowych, modyfikuje się sam proces prażenia, m.in. w kierunku prażenia: szybkiego [39–40], dwuetapowego [41] oraz próżniowego [42–43].

Szybkie ogrzewanie (2000°C/h) mieszaniny Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO do 900°C powoduje wytworzenie fazy czystego materiału [40].

Innym sposobem na otrzymanie fazy nadprzewodzącej $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jest prażenie dwuetapowe [41] (należy odróżnić prażenie dwuetapowe od dwukrotnego prażenia stosowanego w metodzie klasycznej). W tej metodzie pierwszym etapem jest otrzymanie BaCuO_2 poprzez kalcynację BaCO_3 i CuO . Następnie po zmieleniu BaCuO_2 razem z Y_2O_3 poddaje się kalcynacji w 930°C przez dwie godziny, celem otrzymania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. W porównaniu do konwencjonalnej, jednoetapowej kalcynacji, metoda dwuetapowa całkowicie oddziela powolny proces rozkładu BaCO_3 od procesu wytworzenia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. W wyniku dwuetapowej kalcynacji, wytworzony proszek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ma mniejszy rozmiar i węższy rozkład ziaren, a także lepsze właściwości nadprzewodzące niż $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ otrzymany konwencjonalną metodą prażenia.

Alternatywną metodą otrzymania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, pozwalającą na skrócenie czasu kalcynacji oraz zmniejszenie temperatury jest kalcynacja w próżni [42–43]. Metoda ta zapewnia całkowity rozkład węglanów. Dalsza kalcynacja w atmosferze tlenu zapewnia właściwe utlenienie do żądanej fazy rombowej $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [42].

3. Synteza mikrofalowa

Ogrzewanie mikrofalowe, które przekształca energię elektromagnetyczną w energię cieplną, wykazuje wiele zalet w porównaniu z ogrzewaniem konwencjonalnym. Jest ono bezkontaktowe, szybkie, selektywne i zachodzi w całej objętości ogrzewanego materiału. Dzięki zdolności mikrofal do bezpośredniego, objętościowego ogrzewania materiałów można znacznie przyspieszyć przebieg wielu procesów oraz wpływać na właściwości materiałów [44] i co ważne, w przypadku takiego ogrzewania wewnątrz materiału/ziarna ma wyższą temperaturę niż powierzchnia, co zmienia przebieg dyfuzji. Ta właściwość ogrzewania mikrofalowego pozwala na łatwiejsze odprowadzanie gazów powstałych wewnątrz ziaren, co przyspiesza proces reakcji.

W celu zmniejszenia zużycia energii Baghurst i in. [45] przedstawił syntezę $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ z wykorzystaniem fal mikrofalowych. Według Baghurst i in. [45] tlenek miedzi CuO absorbuje promieniowanie mikrofalowe o częstotliwości 2,450 MHz, które jest wykorzystywane w kuchenkach mikrofalowych. Jako efekt silnej absorpcji, próbka CuO o masie 1–5 g osiąga temperaturę przekraczającą 550°C już po 1 minucie działania promieniowania mikrofalowego w powszechnie używanej kuchence mikrofalowej o mocy 500 W. Także Kato i in. [46] przedstawił, że kuchenka mikrofalowa nadaje się do wytworzenia ceramiki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Ohmukai [47] wykazał, że efektywnie można też zastosować słabe mikrofałe do wytworzenia ceramiki $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Zaletą tej metody jest niski koszt związany z niższym zużyciem energii. Istotną różnicą w stosunku do poprzednich metod jest to, że zamiast BaCO_3 został użyty BaO_2 . W pracy [48] Kini i in. zastosowali $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, zamiast BaCO_3 .

Zasada prażenia mikrofalowego polega na umieszczeniu w tyglu próbki, powstałej ze sprasowanej mieszaniny CuO , Y_2O_3 i BaO_2 w stosunku stechiometrycznym (ryc. 4). W celu zmniejszenia strat ciepła z powierzchni próbki, umieszcza się ją w mieszaninie proszków użytych do prasowania, a całość przykrywa się watą szklaną. Tygiel umieszcza się w kuchence mikrofalowej i poddaje działaniu mikrofal (200–500 W) w czasie od kilku do kilkunastu minut. Po wyłączeniu



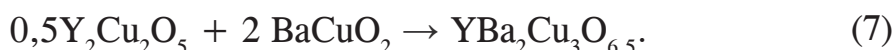
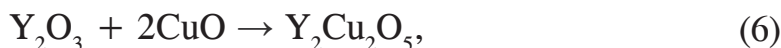
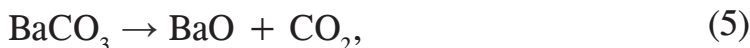
Ryc. 4. Schemat tygla z próbką użytego do otrzymania $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ za pomocą kucharki mikrofalowej [46]

kuchenki tygiel pozostawia się do powolnego ostudzenia, w celu umożliwienia absorpcji tlenu z powietrza przez pastylkę [46].

4. Synteza pod niskim ciśnieniem tlenu

Nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ może być otrzymany w temperaturze poniżej 800°C z tlenków i węglanów przez prażenie pod niskim ciśnieniem tlenu [49–53]. W ten sposób można wyeliminować niepożądaną fazę, która tworzy się w niskich temperaturach. Reakcja BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 w 750°C w redukującej atmosferze, np. w argonie lub azocie [49], tworzy fazę tetragonalną $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ z $x \approx 6$. Ten związek może być utleniony przez ochłodzenie w utleniającej atmosferze w celu otrzymania żądanej wartości ok. 7.

Sumaryczną reakcję tworzenia YBCO można przedstawić jako reakcję (1) [50]. Oprócz reakcji (2), według Scharman i in. [50] mogą zachodzić reakcje (5), (6) i (7):



W syntezie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ważne jest ciśnienie tlenu, które wpływa na otrzymanie żądanej fazy nadprzewodzącej w temperaturze ok. 800°C [50]. Ciśnienie tlenu oddziałuje także na przebieg reakcji poprzez redukcję CuO do Cu_2O . Przy dostatecznie niskim ciśnieniu tlenu, może zachodzić reakcja powstawania BaCu_2O_2 z jednoczesnym rozkładem węglanu baru w następujący sposób:



Balachandran i in. [51] otrzymali nadprzewodzącą fazę YBCO poprzez prażenie mieszaniny Y_2O_3 , BaCO_3 i CuO w 800°C przez 4 godziny w tlenie o ciśnieniu ok. 0,027 Pa. Otrzymany proszek był ochładzany w tlenie w celu wytworzenia fazy rombowej $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

W metodach prażenia nieprzereagowane fazy i zanieczyszczenia wprowadzone podczas mielenia/homogenizacji mogą negatywnie wpływać na właściwości nadprzewodzące ceramiki YBCO. Usunięcie lub oddzielenie niepożądanych składników jest istotnym zagadnieniem. Prostą metodą, która może być użyta do oddzielenia faz, jest metoda sedymentacyjna [52–54]. Oddziela się w niej bardziej gęstą fazę $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ od innych faz o mniejszej gęstości. Przed oddzieleniem otrzymany po prażeniu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mieli się „na mokro”.

Liczba przeprowadzonych procesów prażenia i mielenia to ważne parametry wpływające na oczyszczanie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [52–53]. Wpływ mielenia na mokro na nadprzewodzące właściwości $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ był badany przez Wu i in. [53] i optymalny czas mielenia był określony jako 5 godzin. Autorzy przedstawili w pra-

cy, że mielenie na mokro wpływa na pogorszenie właściwości $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, co spowodowane jest wypłukiwaniem składników $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ do fazy ciekłej. Jak zwykle ważny jest czas prażenia; zbyt krótki czas prowadzi do powstawania dużej ilości nieprzereagowanych tlenków, a proszek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nie może być oczyszczony przez sedimentację. Według Wu i in. [54] optymalny do przereagowania wszystkich składników czas kalcynacji wynosi ok. 20 godzin.

5. Podsumowanie

Jak to przedstawiono w niniejszym artykule, ceramika nadprzewodząca $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ może być otrzymana w skali laboratoryjnej najbardziej popularną konwencjonalną metodą prażenia. Jednakże podczas wytwarzania tego materiału na skalę przemysłową napotyka się na wiele problemów, takich jak niejednorodne wymieszanie, niecałkowite przereagowanie czy obecność zanieczyszczeń. W wyniku niejednorodnego wymieszania lub niecałkowitego przereagowania substratów, niewielkie ilości niepożądanych faz, takich jak: BaCO_3 , Y_2BaCuO_5 i CuO pozostają w otrzymanym proszku po prażeniu.

Obecność niepożądanych, nienadprzewodzących faz może negatywnie wpływać na proces wypalania w tlenie. Po pierwsze, powstałe niepożądane fazy mogą reagować z nadprzewodzącym związkiem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, wpływając na nadprzewodnictwo [19]. Po drugie, zanieczyszczenia mogą wpływać na zanik przepływu prądu pomiędzy ziarnami. Te efekty mogą prowadzić do utraty nadprzewodzącej fazy i redukcji gęstości krytycznej prądu otrzymanego materiału [52].

Zaletą konwencjonalnej metody jest możliwość otrzymania proszku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ o małej średnicy ziaren oraz możliwość uzyskania odpowiedniej jednorodności proszku przez zapewnienie odpowiednich warunków mielenia/homogenizacji i prażenia. Natomiast wadą jest względnie wysoka temperatura prażenia oraz zanieczyszczenia powstałe podczas mielenia z użyciem mielników*.

Literatura

- [1] Bednorz J.G., Müller K.A., *Possible High T_c Superconductivity In the Ba-La-Cu-O system*, „Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter” 1986, Vol. 64, Nr. 2, s. 189–193.
- [2] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*, „Physical Review Letters” 1987, Vol. 58, No. 9, s. 908–910.

* Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [3] Chu C.W., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., *High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system*, „Physical Review Letters” 1987, Vol. 58, No. 9, s. 911–912.
- [4] Rymaszewski J., Lebioda M., *Nadprzewodniki YBaCuO o zmodyfikowanej stechiometrii*, „Prace Instytutu Elektrotechniki” 2013, z. 261, s. 57–65.
- [5] Pęczkowski P., Szterner P., Jaegermann Z., *Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – podział i zastosowanie*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2016, nr 27, s. 57–70.
- [6] Cava R.J., Batlogg B., Vandover R.B., Murphy D.W., Sunshine S., Siegrist T., Rameika J.P., Rietman E.A., Zahurak S., Espinosa G.P., *Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$* , „Physical Review Letters” 1987, Vol. 58, No. 16, s. 1676–1679.
- [7] Pathak L.C., *Fabrication and sintering characteristics of doctor blade YBCO-Ag tapes*, „Ceramics International” 2004, Vol. 30, No. 3, s. 417–427.
- [8] Closset R., Kumar N.D., Wera L., Dellicour A., Henrist C., Boschini F., Cloots R., Vanderbenden P., Vertruyen B., *$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thick films for magnetic shielding: electrophoretic deposition from butanol-based suspension*, „Materials Letters” 2014, Vol. 119, s. 154–156.
- [9] Juda K.L., Woźniak M., Mosiadz M., Hopkins S.C., Głowacki B.A., Janowski T., *Superconducting properties of YBCO coated conductors produced by inkjet printing*, „Przegląd Elektrotechniczny/Electrical Review” 2012, R. 88, nr 7a, s. 161–163.
- [10] Albiss B.A., Obaidat I.M., *Applications of YBCO-coated conductors: a focus on the chemical solution deposition method*, „Journal of Materials Chemistry” 2010, Vol. 20, No. 10, s. 1836–1845.
- [11] Georgiopoulos E., Tsetsekou A., *Development of YBCO coatings by atmospheric plasma spraying*, „Journal of the European Ceramic Society” 2000, Vol. 50, No. 16, s. 2779–2787.
- [12] Ren H.T., Xiao L., Jiao Y.L., Zheng M.H., *Processing and characterization of YBCO superconductors by top-seeded melt growth method in batch process*, „Physica C: Superconductivity” 2004, Vol. 412/414, P. 1, s. 597–601.
- [13] Yao X., Izumi T., Shiohara Y., *Cu-site-substituted $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals by top-seeded solution-growth (RE=rare earth element)*, „Progress in Solid State” 2002, Vol. 30, No. 3/4, s. 133–152.
- [14] Pathak L.C., Mishra S.K., *A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder*, „Superconductor Science and Technology” 2005, Vol. 18, No. 9, s. R67–R89.
- [15] Plewa J., *Synteza i badanie właściwości nadprzewodników ceramicznych metodami analizy termicznej*, „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej” 2004 nr 1641 „Hutnictwo” z. 73.
- [16] Itoh T., *Role of CuO for the decarbonation of $BaCO_3$ and $CaCO_3$ in the solid-state reaction of CuO with $BaCO_3$ and that of CuO with $CaCO_3$* , „Journal of Materials Science Letters” 2003, Vol. 22, No. 3, s. 185–189.
- [17] Sata T., Sakai K., Tashiro S., *Vapor pressure of Barium and Copper Components in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductor Ceramics*, „Journal of the American Ceramic Society” 1991, Vol. 74, No. 6, s. 1445–1448.

- [18] A l a g ö z S., *Production of YBCO superconductor sample by powder-in-tube method (PITM); and Effect of Cd and Ga Doping on the System*, „Turkish Journal of Physics” 2009, No. 33, s. 69–80.
- [19] R u c k e n s t e i n E., N a r a i n S., W u N.L., *Reaction pathways for the formation of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ compound*, „Journal of Materials Research” 1989, Vol. 4, No. 2, s. 267–272.
- [20] N a i t o M., Y o s h i k a w a M., Y o t s u y a T., *Preparation of superconducting oxide by new attrition type mill*, „Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy” 1990, Vol. 37, No. 1, s. 131–133.
- [21] S h a w T.M., D i m o s D., B a t s o n P.E., S c h r o t t A.G., C l a r k e D.R., D u n c o m b e P.R., *Carbon retention in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and its effect on the superconducting transition*, „Journal of Materials Research” 1990, Vol. 5, No. 6, s. 1176–1184.
- [22] B a t s o n P.E., S h a w T.M., D i m o s D., D u n c o m b e P.R., *Participation of carbon in the electronic structure of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , „Physical Review. B: Condensed Matter” 1991, Vol. 43, No. 7, s. 6236–6238.
- [23] N a k a m u r a N., K r a u n s C., S h i o h a r a Y., *Oxygen partial pressure dependence of the yttrium solubility in Y–Ba–Cu–O solution*, „Journal of Materials Research” 1996, Vol. 11, No. 2, s. 1076–1081.
- [24] W o l f T., G o l d a c k e r W., O b s t B., R o t h G., F l ü k i g e r R., *Growth of thick $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals from Al_2O_3 crucibles*, „Journal of Crystal Growth” 1989, Vol. 96, No. 4, s. 1010–1018.
- [25] P l e w a J., D i B e n e d e t t o A., A l t e n b u r g H., E ß e r G., K u g e l e r O., S c h m i t z G.J., *Thermal investigations of reactive powder mixtures as precursors for melt-processing of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” 1997, Vol. 48, No. 5, s. 1011–1026.
- [26] K o n d r a t i u k P., K o w a l s k i P., M a l a n o w s k i A., P i e t r z a k T.K., *Technologia otrzymywania nadprzewodników wysokotemperaturowych $YBa_2Cu_3O_7$* , Koło Naukowe Fizyków przy Politechnice Warszawskiej, Warszawa 2010, maszynopis w posiadaniu autorów.
- [27] C h r o b a k M., *Przygotowanie i badanie próbek nadprzewodnika wysokotemperaturowego typu YBaCuO*, Kraków 2009, praca inżynierska przygotowana pod kier. dr. Wiesława Marka Wocha.
- [28] H o c k e r M.W., W i s e S.A., C a r l b e r g I.A., S t e p h e n s R.M., S c h i m i c k R.T., F a r j a m i A., *Room temperature degradation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductors in Varying Relative Humidity Environments*, „NASA Technical Paper” 1993, No. 3368, s. 1–12.
- [29] C h r o b a k M., *Zjawiska krytyczne w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych*, Kraków 2015, rozprawa doktorska przygotowana pod kier. dr. hab. Wiesława Marka Wocha.
- [30] B l a t t e r G., F e i g e l ’ m a n M.V., G e s h k e n b e i n V.B., L a r k i n A.I., V i n o k u r V.M., *Vortices in high-temperature superconductors*, „Reviews of Modern Physics” 1994, Vol. 66, No. 4, s. 1125–1388.
- [31] G o n c z a r e k R., G ł a d y s i e w i c z - K u d r a w i e c M., *Scenariusz van Hove’a w nadprzewodnictwie wysokotemperaturowym*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004, s. 160.
- [32] L e s k e l ä M., M u e l l e r C.H., T r u m a n J.K., H o l l o w a y P.H., *Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ high transition temperature superconductors using BaO_2 and $BaCO_3$* , „Materials Research Bulletin” 1988, Vol. 23, No. 10, s. 1469–1477.

- [33] Hepp A.F., Gaier J.R., *Inert atmosphere preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ using BaO_2* , „Materials Research Bulletin” 1988, Vol. 23, No. 5, s. 693–700.
- [34] Kao M., McKinney B.L., *The properties of $YBa_2Cu_3O_7$ superconductors sintered from the powder mixture of Y_2O_3 , BaO_2 , and Cu_2O* , „Materials Letters” 1991, Vol. 11, No. 3/4, s. 91–95.
- [35] Ruckenstein E., Narain S., Wu N.L., *Reaction pathways for the formation of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , „Journal Materials Research” 1989, Vol. 4, No. 2, s. 267–272.
- [36] Pathak L.C., Mishra S.K., Bhattacharya D., Chopra K.L., *A comparative study of YBCO powders prepared by different processes*, „Journal of Material Science Letters” 1997, Vol. 16, No. 13, s. 1208–1211.
- [37] Sánchez Ruiz N., *Micro-fast for the sintering of the superconductor material YBCO*, Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ingeniería Mecánica, praca magisterska (2015), <http://e-archivo.uc3m.es/handle/116/23108> (10.01.2017).
- [38] Peterson D.E., Kubrat-Martin K.A., George T.G., Zocco T.G., Thompson J.D., *Synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ by chemical precursors*, „Journal of Materials Research” 1991, Vol. 6, No. 1, s. 11–17.
- [39] Rha J.J., Yoon K.J., Kang S.J.L., Yoon D.N., *Rapid Calcination and Sintering of $YBa_2Cu_3O_x$ Superconductor Powder Mixture in Inert Atmosphere*, „Journal of the American Ceramic Society” 1988, Vol. 71, No. 7, s. C328–C329.
- [40] Goretta K.C., Bloom I., Chen N., Goudey G.T., Hash M.C., Klassen G., Lanagan M.T., Poeppel R.B., Singh J.P., Shi D., Balachandran U., Dusek J.T., Capone II D.W., *Calcination of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ powder*, „Materials Letters” 1988, Vol. 7, No. 5/6, s. 161–164.
- [41] Ruckenstein E., Wu N., *A two-step calcination method for preparing $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ powders*, „Materials Letters” 1988, Vol. 7, No. 5/6, s. 165–168.
- [42] Spann J.R., Lloyd I.K., Kahn M., Chase M.T., *Preparation of Orthorhombic $Ba_2YCu_3O_7$ Powder by Single-Step Calcining*, „Journal of the American Ceramic Society” 1990, Vol. 73, No. 2, s. 435–438.
- [43] Uno N., Enomoto N., Tanaka Y., Takami H., *Synthesis of Superconductive Oxides by Vacuum Calcination Method*, „Japanese Journal of Applied Physics” 1988, Vol. 27, P. 2, No. 6, s. 1003–1006.
- [44] Rumian M., Czepirski L., *Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w technologii adsorpcyjnej*, „Przemysł Chemiczny” 2005, t. 84, nr 5, s. 329–332.
- [45] Baghurst D.R., Chippindale A.M., Mingos D.M.P., *Microwave Syntheses for Superconducting Ceramics*, „Nature” 1988, Vol. 332, s. 311–311.
- [46] Kato M., Sakakibara K., Koike Y., *Rapid Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ with Tc-90K Using a Domestic Microwave Oven*, „Japanese Journal of Applied Physics” 1997, Vol. 36, P. 2, No. 10A, s. L1291–L1293.
- [47] Ohmukai M., *The Effect of the Pressure for the Formation of $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ Bulk Ceramics with Domestic Microwave Oven*, „Engineering” 2011, Vol. 3, No. 11, s. 1095–1097.
- [48] Kini A.M., Geiser U., Kao H.Ch.I., Carlson K.D., Wang H.H., Monaghan M.R., Williams J.M., *High-Tc superconductors: selective preparation and characterization of tetragonal and orthorhombic (93 K superconductor) phases of yttrium barium copper oxide ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$)*, „Inorganic Chemistry” 1987, Vol. 26, No. 12, s. 1834–1836.

- [49] L a y K.W., *Formation of Yttrium Barium Cuprate Powder at Low Temperatures*, „Journal of the American Ceramic Society” 1989, Vol. 72, No. 4, s. 696–698.
- [50] S c h a r t m a n R.R., H e l l s t o r m E.E., *The low-temperature synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ under reduced oxygen pressure*, „Physica C” 1991, Vol. 173, No. 3/4, s. 245–250.
- [51] B a l a c h a n d r a n U., P o e p p e l R.B., E m e r s o n J.E., J o h n s o n S.A., L a n a g a n M.T., Y o u n g d a h l C.A., S h i D., G o r e t t a K.C., E r o r N.G., *Synthesis of a phase-pure orthorhombic $YBa_2Cu_3O_x$ under low oxygen pressure*, „Materials Letters” 2007, Vol. 61, No. 14/15, s. 2859–2861.
- [52] N a r a i n S., W u N.L., R u c k e n s t e i n E., *Optimum Processing Conditions for the Purification of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Powder by the Sedimentation Method*, „Materials Letters” 1988, Vol. 7, No. 4, s. 119–121.
- [53] W u N.L., R u c k e n s t e i n E., N a r a i n S., *The Effects of Wet Processing on the Superconducting Properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Powders*, „Superconductor Science and Technology” 1989, Vol. 1, No. 5, s. 276–279.
- [54] W u N.L., N a r a i n S., R u c k e n s t e i n E., *Purity Improvement of the High-Temperature Superconducting Powders by Sedimentation*, „Materials Letters” 1988, Vol. 6, No. 10, s. 321–326.

PIOTR SZTERNER
PAWEŁ PĘCZKOWSKI
ZBIGNIEW JAEGERMANN

CERAMIC HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS
– PREPARATION OF $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ BY CALCINATION METHODS

Keywords: superconductivity, high temperature superconductors, cuprates, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, solid state synthesis, calcination.

This review paper continues a series of articles on ceramic high-temperature superconductors, with particular attention to the superconductor family of cuprates – $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. (called also „YBCO” or „Y-123”). It belongs to most important superconducting materials. In this paper, the division into different methods for obtaining YBCO ceramics have been presented. Conventional ceramic process for obtaining of YBCO, namely calcination, has been described in more detail.