

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 29**  
(kwiecień–czerwiec)

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 proszków $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ metodami syntezy w fazie stałej i w plazmie

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

Artykuł jest pracą przeglądową, stanowiąc kontynuację cyklu publikacji dotyczących ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych ze zwróceniem szczególnej uwagi na nadprzewodnik z rodziny miedzianów –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Związek  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  nazywany jest też YBCO lub Y-123 ze względu na skład stechiometryczny. Należy on do najważniejszych materiałów ceramicznych o właściwościach nadprzewodzących. W artykule przedstawiono różne techniki otrzymania  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Szczególny nacisk położono na zobrazowanie metod syntezy w fazie stałej i w plazmie oraz na scharakteryzowanie ich zalet i wad.

## 1. Wstęp

Związek  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , ze względu na skład stechiometryczny, należy do najważniejszych i najbardziej popularnych materiałów nadprzewodzących [1]. Cechują go relatywnie proste i bezpieczne metody syntezy, atrakcyjne właściwości elektryczne i magnetyczne oraz dość wysoka temperatura krytyczna  $T_c \approx 92,5$  K, dzięki czemu związek ten jest zaliczany do nadprzewodników wysokotemperaturowych.

W literaturze opisanych jest wiele sposobów i ich modyfikacji pozwalających na wytworzenie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Wybór metody zależy od formy (proszek, materiał

---

\* 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

polikrystaliczny, warstwa monokrystaliczna) oraz przeznaczenia wytworzonego produktu. Dla wytworzenia ceramiki nadprzewodzącej  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ważna jest metoda i warunki wytwarzania proszku  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  oraz sposób otrzymania zwartego materiału.

Artykuł jest kontynuacją prac: *Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – podział i zastosowanie* oraz *Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – otrzymywanie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  metodami prażenia* [2–3]. Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie i porównanie różnych metod otrzymywania  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Tak jak to było zaprezentowane w poprzednim artykule [3], metody otrzymania  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  można podzielić na 3 grupy: a) metody obejmujące syntezę w fazie stałej, b) techniki rozpuszczalnikowe oraz c) procesy związane z parą i plazmą. W niniejszej pracy skoncentrujemy się na różnych technikach otrzymania  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  w fazie stałej i w plazmie. Szczególny nacisk położymy na omówienie metod wraz z uwzględnieniem ich zalet i wad.

## 2. Synteza w fazie stałej

W zależności od właściwości fizycznych reagentów i natury reakcji chemicznych, synteza w fazie stałej nadprzewodnika  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  w stałej postaci proszku może być podzielona na: a) konwencjonalne metody prażenia, b) metalurgię proszków, c) metodę topników alkalicznych oraz d) syntezę spaleniową w stanie stałym [4].

W poprzednim artykule [3] zostało przedstawione otrzymywanie proszku  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  konwencjonalną metodą prażenia. W niniejszym będą scharakteryzowane pozostałe metody otrzymywania proszku YBCO w fazie stałej, a także synteza w plazmie.

### 2.1. Metoda metalurgiczna

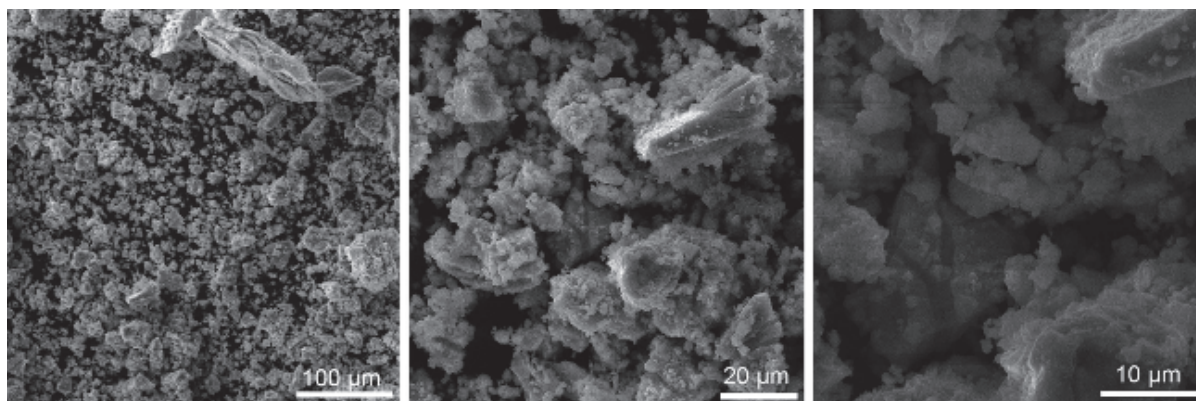
Metoda metalurgiczna, polegająca na prasowaniu i spiekaniu w wysokiej temperaturze proszków metali lub mieszanin proszków metali i ceramiki, jest często stosowaną technologią otrzymywania metalowych i kompozytowych elementów maszyn, artykułów gospodarstwa domowego oraz elementów przemysłu motoryzacyjnego.

Jedną z metod otrzymywania nadprzewodzącej ceramiki jest utlenianie w wysokiej temperaturze stopu Y-Ba-Cu w postaci proszku [5]. Przygotowanie stopu metali stwarza znaczne trudności z powodu ograniczonej rozpuszczalności Y w stałym roztworze Ba-Cu [6]. Główną zaletą zastosowania metalicznych prekursorów proszkowych jest otrzymanie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bez zanieczyszczeń węglem [7]. Ograniczona rozpuszczalność itru w barze i miedzi jest znanym problemem w tej metodzie, ale można jej uniknąć przez zastosowanie stopowania mecha-

nicznego (*mechanical alloying*). Stopowanie mechaniczne jest metodą otrzymania stopów z proszków czystych metali w procesie mielenia w młynkach. Po zmieleniu z otrzymanego jednorodnego proszku formuje się pastylki, które są prażone i utleniane oraz spiekane w celu otrzymania polikrystalicznej ceramiki  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

W metodzie metalurgicznej faza nadprzewodząca tworzy się szybciej niż w konwencjonalnej metodzie spiekania z użyciem tlenków i identycznym sposobem mielenia [8]. Od warunków przeprowadzonego mielenia i stechiometrii użytych składników zależy otrzymanie proszku Cu-Y-Ba bądź w postaci amorficznej, bądź mieszaniny krystalicznej i amorficznej, bądź też drobnokrystalicznej [9].

Na rycinie 1 zostały przedstawione zdjęcia YBCO otrzymanego po 50 godzinach mielenia, wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) [10].



Ryc. 1. Zdjęcia SEM w różnym powiększeniu otrzymane dla YBCO [10]

## 2.2. Metoda topników alkalicznych

Inną metodą stosowaną w otrzymaniu proszków  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  jest metoda topników alkalicznych, w których używa się takich związków, jak np.  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Coppa i in. [11] użyli jako topnika  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Stechiometryczne ilości  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  były ogrzewane w ceramicznym tyglu w powietrzu w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  w celu otrzymania czarnego produktu, który był później zmielony i sprasowany oraz ogrzewany w powietrzu w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  przez 18–24 godzin i przetrzymany w  $500^\circ\text{C}$  przez 5 godzin w atmosferze tlenowej. Następnie materiał był schłodzony do temperatury pokojowej w atmosferze tlenu. Otrzymany materiał ceramiczny  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (o czystości 99%) zanieczyszczony był jedynie niewielką ilością  $\text{CuO}$ , którego temperatura krytyczna wynosiła ok. 92,5 K.

W pracy [12] Coppa i in. przedstawili metodę otrzymania  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  z jednoczesnego rozkładu termicznego azotanów itru, baru i miedzi w bezwodnym stopionym eutektyku wodorotlenku sodu i potasu. Metoda ta eliminuje konieczność

zarówno mechanicznego mielenia, jak i wprowadzania węglanów. Otrzymuje się drobny proszek o wielkości ziaren ok. 1  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzona rentgenowska analiza strukturalna XRD wykazała, że początkowymi produktami były  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{BaO}_2$  i  $\text{CuO}$ , które po kalcynacji w powietrzu i następnie w tlenie w 900–950°C utworzyły ceramiczny materiał nadprzewodzący  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  w postaci proszku.

Dla wytworzenia monokryształów  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  stosowane są topniki, np.:  $\text{NaCl}$  i  $\text{KCl}$  [13]. Otrzymane monokryształy łatwo jest oddzielić od topnika poprzez rozpuszczenie go w wodzie. Jednakże zanieczyszczenia alkaliczne działają degradująco na właściwości nadprzewodzące YBCO. Drake i in. [14] przedstawili w swojej pracy dwie techniki użyte do wzrostu monokryształów  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Duże monokryształy o rozmiarze 4 x 4 x 4 mm były otrzymane z użyciem chlorków alkalicznych jako topników, natomiast mniejsze – przy wykorzystaniu topników  $\text{CuO}$  i  $\text{BaO}$ . Monokryształy otrzymane z użyciem chlorków posiadają większą ilość wtrąceń, mikropęknięć i rys niż te, w których wykorzystano  $\text{CuO}$  i  $\text{BaO}$ . W pierwszej metodzie mieszaninę  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  poddano dwukrotnej kalcynacji w temperaturze 950°C. Po rozdrobnieniu w moździerzu otrzymany YBCO ogrzewano z dodatkiem topników  $\text{NaCl}$  i  $\text{KCl}$  do 1000°C. A następnie schładzano najpierw do 870°C, z szybkością 1°C/min, a później do temperatury pokojowej z szybkością 25°C/godz. W drugiej metodzie użyto mieszaninę  $\text{CuO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , którą ogrzewano do 980°C, z szybkością 100°C i schłodzono najpierw do 910°C z szybkością 0,2°C/godz., a następnie do temperatury pokojowej z szybkością 25°C/godz.

Wolf i in. [15], również do otrzymania pojedynczych kryształów  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , użyli topników  $\text{CuO}$ - $\text{BaO}$  w temperaturze 990–1010°C. Zwrócili uwagę na zanieczyszczenia pochodzące z tygli aluminiowych, które wpływają na wzrost kryształów poprzez redukcję czasu zanurzenia i lepkości stopu. Obecność  $\text{Al}$  wpływa na tworzenie się żółtozielonych igieł  $\text{YBa}_3\text{Al}_2\text{O}_{7,5}$ .

Pojedyncze kryształy  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  były także otrzymywane techniką powolnego chłodzenia z użyciem następujących topników: fluorków, chlorków, węglanów, boranów litu, sodu lub potasu,  $\text{PbO}$ - $\text{PbF}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{MoO}_3$ , oraz węglanów, fluorków, chlorków i nadtlenków baru [16–17]. Kiedy chlorki alkaliczne były użyte jako topniki, otrzymano również liczne kryształy  $\text{CuO}$ . W przypadku węglanu baru na ściankach tygla zaobserwowano wzrost dużych kryształów  $\text{YBa}_4\text{Cu}_2\text{Pt}_2\text{O}_x$ . W topniku zawierającym związki ciężkich metali ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  lub  $\text{Mo}$ ) powstawały kryształy  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ , i  $\text{BaMoO}_4$ .

Dużą wadą metody topników alkalicznych jest trudność usunięcia zanieczyszczeń alkalicznych z materiału YBCO [18]. Boutellier i in. [18] oddzielili kryształy  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  od pozostałości topników przez odsysanie ciekłej fazy poprzez porowatą ceramikę.



### 2.3. Proces spalania w stanie stałym

W procesie spalania energia wydzielona w wyniku egzotermicznej, chemicznej reakcji jest samopodtrzymująca, bo szybkość odprowadzania ciepła z reaktora jest mniejsza od szybkości wydzielania ciepła reakcji i umożliwia przeprowadzenie całkowitej reakcji i utworzenie produktu końcowego. Techniki spalania w stanie stałym można zasadniczo podzielić na dwie kategorie:

- samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa (*Self-propagating High-temperature Synthesis* – SHS);
- synteza wybuchu termicznego (*Thermal Explosion Synthesis* – TES).

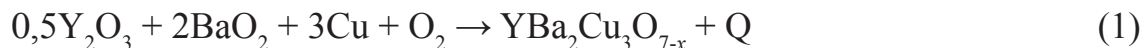
Samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa jest to metoda otrzymywania proszków ceramicznych nietlenkowych, spieków, warstw, kompozytów: metal–metal, metal–ceramika, ceramika–ceramika, często niemożliwych do uzyskania konwencjonalnymi metodami. Polega ona na podgrzaniu substratów w postaci mieszaniny proszków do odpowiedniej temperatury, po przekroczeniu której reakcja biegnie samoczynnie. Rozpoczęcie reakcji może być realizowane poprzez: miejscową inicjację reakcji z późniejszą jej propagacją lub metodą wybuchu termicznego poprzez ogrzewanie objętościowe substratów.

W metodzie SHS w mieszaninie reduktora i utleniacza zostaje zainicjowana reakcja przez zewnętrzne źródło ciepła (np. przez grzanie oporowe), która następnie rozwija się samorzutnie (często wybuchowo). Cały proces jest szybki, łatwy (pod względem budowy reaktora, przygotowania substratów, zaprojektowania układu eksperymentalnego), korzystny energetycznie i wydajny [19–20].

Do zapłonu proces przebiega wolno i jest kontrolowany przez ciepło dostarczane z zewnętrznego źródła. Od momentu zapłonu proces spalania przebiega samorzutnie i praktycznie nie jest kontrolowany przez czynniki zewnętrzne. W syntezie wybuchu termicznego (TES), sprasowana próbka jest ogrzewana w kontrolowany sposób do momentu zajścia reakcji w całej próbce [21].

Metoda, w której zastosowano proces spaleniowy charakteryzujący się niskim zużyciem energii i umożliwiającym otrzymanie nadprzewodnika  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  w krótkim czasie, została przedstawiona przez Rambabu [22]. Proces ten obejmuje zapłon mieszaniny azotanów i soli mocznika z odpowiednimi metalami, w wyniku którego otrzymuje się jednorodną mieszaninę częściowo przereagowanych tlenków. Po kolejnym spaleniu z azotanem amonu i mocznikiem oraz dalszym poddaniu działaniu ciepła i utlenianiu, otrzymuje się jednorodną fazę  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

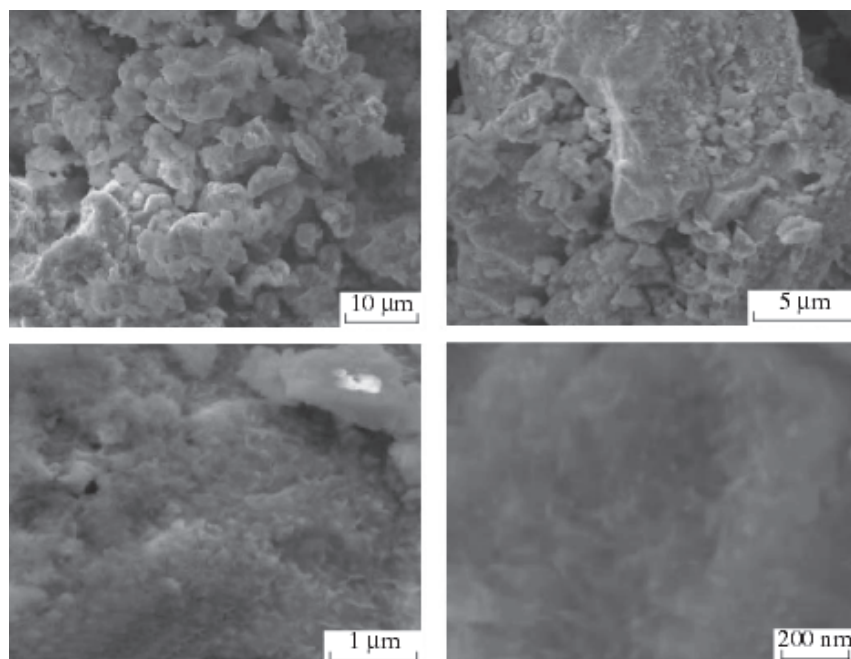
Lebrat i in. [21] i Sehab i in. [23] otrzymali tą metodą  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , wykorzystując miedź, nadtlenek baru i tlenek itru:



Nieprzereagowany  $BaO_2$  reaguje z  $CO_2$  z powietrza, tworząc  $BaCO_3$ . W reakcji (1) Cu jest używana jako „paliwo” (reduktor), a  $BaO_2$  jako utleniacz zapewniający energię dla samopodtrzymującej reakcji. Jest to także wygodny sposób dla wprowadzenia baru do reakcji w postaci nadtlenu i itru w postaci aktywnego tlenu [24]. Dla zapewnienia zajścia syntezy spaleniowej początkowy skład mieszaniny i warunki reakcji powinny być takie, aby powstała dostateczna ilość energii (Q) do podtrzymania strefy spalania [21].

Tworzenie  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  za pomocą metody SHS jest skomplikowanym procesem chemicznym. Blisko strefy spalania tlenek miedzi tworzy fazę pośrednią i nienadprzewodzącą fazę tetragonalną YBCO. W strefie spalania powstaje ostateczna ortorombowa faza  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  bogata w tlen. Dwuetapowa reakcja SHS stwarza możliwość lepszej kontroli właściwości końcowego produktu przez przedłużanie trwania drugiego etapu. Otrzymany produkt może jednak wymagać dodatkowego prażenia w atmosferze tlenu [24].

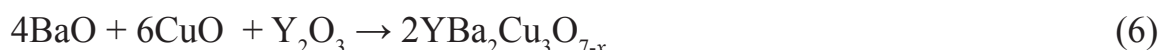
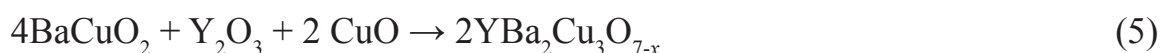
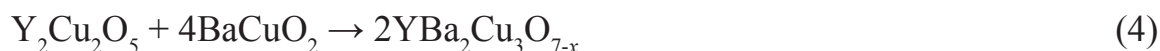
Zdjęcia wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla YBCO w powiększeniu 1–20  $\mu m$  zostały przedstawione na rycinie 2 [23].



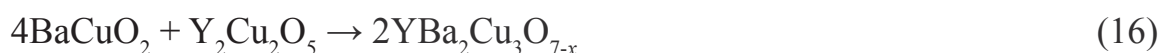
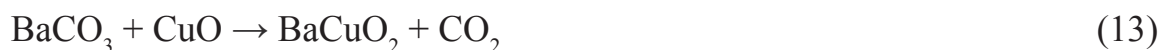
Ryc. 2. Zdjęcia SEM dla otrzymanego YBCO [23]

Reakcje zachodzące pomiędzy  $BaO$ ,  $CuO$  i  $Y_2O_3$  zostały przedstawione w pracach Lebrata i in. [21] i Ruckensteina i in. [25]. Badania wykazały, że kiedy składniki reagują ze sobą w  $940^\circ C$  większość  $BaO$  reaguje z  $CuO$ , tworząc  $BaCuO_2$ . Zachodzi także reakcja pomiędzy  $CuO$  i  $Y_2O_3$ , w wyniku której po-

wstaje  $Y_2Cu_2O_5$ . Następnie  $BaCuO_2$  reaguje z  $Y_2Cu_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  i  $CuO$ , tworząc  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . W wyniku reakcji  $BaCuO_2$  i  $Y_2O_3$  powstaje także  $Y_2BaCuO_5$ . Mogą zajść następujące reakcje (2–12):



Reakcja (2) zachodzi bardzo szybko. Zarówno wytworzony  $BaCuO_2$ , jak i  $Y_2Cu_2O_5$  przereagowują szybko. To wskazuje, że reakcje (4 i 5) są szybkie. Zużycie  $Y_2BaCuO_5$  jest wolne w porównaniu do  $BaCuO_2$  i  $Y_2Cu_2O_5$  [24]. Reakcje (2 i 5) są dominującymi. Reakcja (13) zachodzi powoli. Ruckenstein i in. [25] przedstawili reakcje zachodzące w mieszaninie  $BaCO_3$ ,  $CuO$  i  $Y_2O_3$  poddanej prażeniu w  $940^\circ C$ . Według Ruckensteina i in. [25] oprócz reakcji (3, 5, 9 i 10) zachodzą reakcje (13–19):





Oprócz  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  tworzą się także pośrednie związki  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaCuO}_2$  i  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Utworzony  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  w wyniku reakcji (9, 14) oraz (16) jest zużywany powoli podczas reakcji (10 i 18).

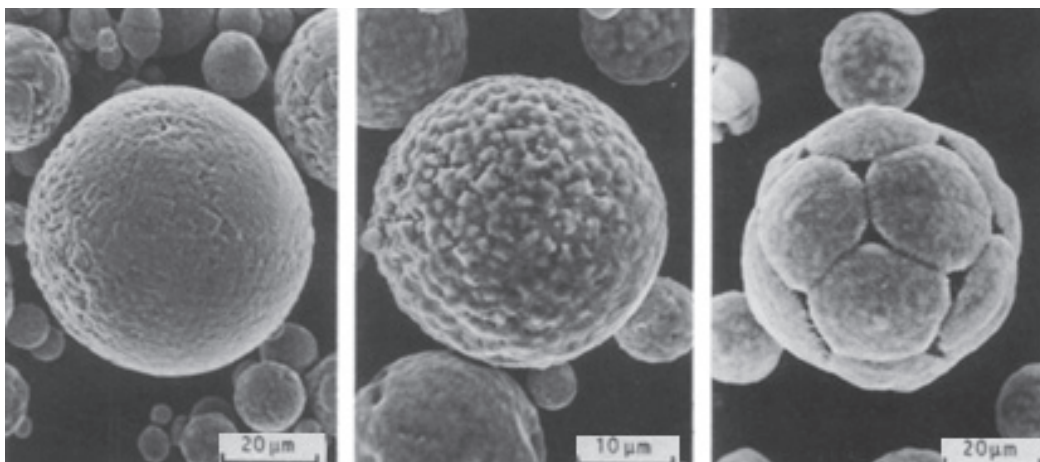
### 3. Synteza plazmowa

Ostatnie dekady XX w. to kolejny renesans metod plazmowych i nowe zastosowania dla wykorzystywanych już wyładowań elektrycznych, które zawsze były głównym źródłem plazmy dla celów technologicznych. Należą tu tak wielkie obszary zastosowań, jak: mikroelektronika, technologie wytwarzania materiałów półprzewodnikowych, nadprzewodnikowych, organicznych, bio- i nanomateriałów [26–27]. W ostatnich latach synteza plazmowa stała się popularną metodą do produkcji proszków ceramicznych. Wśród najczęściej stosowanych w takich modyfikacjach technik plazmowych należy wymienić: plazmę wyładowania koronowego, dielektryczną plazmę barierową, a także plazmę częstotliwości radiowej RF i mikrofalowej [28].

Większość prac na temat syntezy YBCO była zrealizowana z wykorzystaniem plazmy częstotliwości radiowej RF [29–32]. W tej technice roztwory azotanów odpowiednich metali były wprowadzone do plazmy w atmosferze argonu, w wyniku czego powstawał brązowy, drobny proszek, który wymagał przeprowadzenia prażenia w tlenie, w temperaturze powyżej  $900^\circ\text{C}$  w celu otrzymania nadprzewodzącej fazy YBCO.

Zhu in. [29] przedstawili sposób otrzymania proszku YBCO o średnicy ziaren  $0,1\text{--}1,0\ \mu\text{m}$  poprzez zastosowanie ciekłych prekursorów, co jest szczególnie odpowiednie dla syntezy proszków tlenków, takich jak nadprzewodzące miedziany. Można łatwo przygotować roztwory wyjściowe o odpowiednim składzie chemicznym i stężeniu. Ponieważ reakcja zachodzi w fazie gazowej, technika ta umożliwia zajście reakcji w krótkim czasie. Dlatego w porównaniu do konwencjonalnej metody w fazie stałej, synteza plazmowa umożliwia szybkie i proste otrzymanie czystych i drobnych proszków tlenkowych.

Hibino i in. [33] otrzymali kuliste ziarna YBCO o różnej topografii powierzchni i rozmiarach ziaren od 1 do  $50\ \mu\text{m}$ , o średnim rozmiarze ziaren  $15\ \mu\text{m}$  (ryc. 3). Otrzymany YBCO wymagał prażenia w tlenie w  $850^\circ\text{C}$ , a następnie chłodzenia. Aby otrzymać fazę nadprzewodzącą metodą konwencjonalnej syntezy w fazie stałej, należało podnieść temperaturę do  $900^\circ\text{C}$ .



Ryc. 3. Obrazy trzech typowych topografii powierzchni ziaren otrzymanych metodą syntezy plazmowej [33]

Synteza plazmowa może być używana dla wytwarzania cienkich warstw nadprzewodnika na odpowiednich podłożach, które mają duże zastosowania w urządzeniach nadprzewodzących [34–35].

Reaktory z wyładowaniami RF, wykorzystywane w procesach obróbki plazmowej do nakładania cienkich warstw, składają się zwykle z elektrod płaskich oddalonych od siebie o kilka centymetrów i umieszczonych w próżni. Na jednej z elektrod umieszcza się podłoże (substrat) [28].

## 4. Podsumowanie

Najbardziej popularną metodą otrzymania proszku  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  jest metoda konwencjonalna, relatywnie prosta do przeprowadzenia.

Zaletą syntezy spaleniowej SHS jest to, że ciepło niezbędne do wytworzenia wysokiej temperatury w wąskiej strefie reakcyjnej pochodzi z samej reakcji syntezy. Wyjątkowość syntezy SHS wynika również z tego, że reakcje chemiczne i przemiany fazowe reagentów zachodzą w warunkach nierównowagowych, ponieważ w fali spalania osiągnięta jest bardzo wysoka temperatura, dodatkowo szybko zmieniająca się w czasie i w przestrzeni. W konsekwencji powstające produkty mają strukturę i właściwości trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania za pomocą klasycznych metod syntezy.

Zaletą syntezy plazmowej jest możliwość otrzymania drobnych proszków o wysokiej czystości. Niestety zastosowanie jej jest dość ograniczone ze względu na wysoki koszt.

Korzystne jest, aby otrzymany produkt występował w postaci jak najbardziej rozdrobnionej. Temperatura procesu spiekania materiałów o większym rozdrobieniu jest niższa od temperatury spiekania materiałów o mniejszym rozdrobieniu.

niu. W związku z tym proces spiekania, np. nanomateriałów, przebiega szybciej, a w stosunku do materiałów mikrokrystalicznych – materiały uzyskuje się w niższej temperaturze\*.

W tabeli 1 zostały przedstawione zalety i wady stosowanych metod otrzymania  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  w fazie stałej oraz w plazmie.

Tabela 1

*Zalety i wady różnych metod otrzymania  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  w fazie stałej oraz w plazmie [4]*

| Metody otrzymywania proszku $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ | Zalety  | Wady   |
|--|---|--|
| Konwencjonalna metoda otrzymywania proszku     | otrzymanie ziaren o małej średnicy w mikrometrach. Wpływ odpowiednich warunków podczas mieszania, kalcynowania i mielenia na właściwości otrzymanego YBCO | nieregularny kształt. Wysoka temperatura kalcynacji. Zanieczyszczenia powstałe podczas mielenia (materiał mielników) |
| Metoda metalurgiczna                           | wytworzenie jednorodnego proszku. Wyeliminowanie zanieczyszczeń pochodzących od węglanów  | ograniczona rozpuszczalność itru w barze i miedzi. Utlenianie metalicznych prekursorów                               |
| Metoda topników alkalicznych                   | wyeliminowanie zanieczyszczeń węglanami, poprzez zastosowanie jako topnika $Ba(OH)_2$ . Faza alkaliczna zapewnia dokładne wymieszanie reagentów           | wpływ zanieczyszczeń alkalicznych na nadprzewodzącą fazę YBCO. Rozkład YBCO w środowisku wodnym                      |
| Proces spalania w stanie stałym                | niskotemperaturowa synteza jest możliwa dzięki użyciu sproszkowanej miedzi o dużej średnicy uziarnienia   | problemy z zapewnieniem dokładnego wymieszania reagentów i zachowaniem stabilnej reakcji                             |
| Synteza plazmowa                               | otrzymanie proszku o małej średnicy ziaren. Możliwość kontroli rozmiaru i kształtu oraz otrzymywania kulistych nanoproszków                               | wysoki koszt produkcji. Niska wydajność. Wysoki nakład inwestycji i eksploatacji                                     |

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

## Literatura

- [1] R y m a s z e w s k i J., L e b i o d a M., *Nadprzewodniki YBaCuO o zmodyfikowanej stechiometrii*, „Prace Instytutu Elektrotechniki” 2013, z. 261, s. 57–65.
- [2] P ę c z k o w s k i P., S z t e r n e r P., J a e g e r m a n n Z., *Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – podział i zastosowanie*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2016, nr 27, s. 57–70.
- [3] S z t e r n e r P., P ę c z k o w s k i P., J a e g e r m a n n Z., *Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – otrzymywanie YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> metodami prażenia*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2017, nr 28, s. 62–75.
- [4] P a t h a k L.C., M i s h r a 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.
- [5] Y u r e k G.J., V a n d e r S a n d e J.B., W a n g W.X., R u d m a n D.A., *Direct Synthesis of a Metal/Superconducting Oxide Composite by Oxidation of a Metallic Precursor*, „Journal of the Electrochemical Society” 1987, Vol. 134, No. 10, s. 2635–2636.
- [6] L u o J.S., M i c h e l D., C h e v a l i e r J.P., *Metallurgical Route to High-T<sub>c</sub> Superconducting Ceramics*, „Journal of the American Ceramic Society” 1992, Vol. 75, No. 2, s. 282–289.
- [7] C o n d e r K., K r u g e r Ch., K a l d i s E., B u r r i G., R i n d e r e r L., *Synthesis by metal oxidation and determination of the oxygen isotopes ratio in <sup>18</sup>O substituted YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>*, „Materials Research Bulletin” 1995, Vol. 30, No. 4, s. 491–497.
- [8] M i t z u a n i U., I m a e d a C., M u r a s a k i S., P u k u n a g a T., *Mechanical Alloying of Mixture of Y, Cu and Ba Elemental Powders in the Formation Process of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Superconducting Oxides*, „Materials Science Forum” 1992, Vol. 88/90, s. 415–422.
- [9] B a t a l l a E., Z w a r t z E.G., *Preparation of Cu-Y-Ba alloys by mechanical alloying*, „Journal of Materials” 1990, Vol. 5, No. 9, s. 1802–1805.
- [10] A l a m i H., A s s a d M.A., A o k a l C., *Facile and cost-effective synthesis and deposition of a YBCO Superconductor on Copper substrates by high-energy Ball milling*, „Metallurgical and Materials Transactions A” 2016, Vol. 47, No. 12, s. 6160–6168.
- [11] C o p p a N., K e b e d e A., S c h w e g l e r J.W., P e r e z I., *Preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> using barium hydroxide flux*, „Journal of Materials Research” 1990, Vol. 5, No. 12, s. 2755–2758.
- [12] C o p p a N., N i c h o l s D.H., S c h w e g l e r J.W., C r o w J.E., *Preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> precursors from a fused eutectic of sodium and potassium hydroxides*, „Journal of Materials Research” 1989, Vol. 4, No. 6, s. 1307–1311.
- [13] G e n c e r F., A b e l l J.S., *The growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> single crystals with the aid of NaCl-KCl flux*, „Journal of Crystal Growth” 1991, Vol. 112, No. 2/3, s. 337–342.
- [14] D r a k e A., A b e l l J.S., S u t t o n S.D., *Flux growth and characterisation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> single crystals*, „Journal of the Less Common Metals” 1990, Vol. 164/165, s. 187–192.
- [15] 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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> single crystals from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crucibles*, „Journal of Crystal Growth” 1989, Vol. 96, No. 4, s. 1010–1018.
- [16] W a t a n a b e K., *An approach to the growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> single crystals by the flux method*, „Journal of Crystal Growth” 1990, Vol. 100, No. 1/2, s. 293–296.

- [17] W a t a n a b e K., *An approach to the growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  single crystals by the flux method. II*, „Journal of Crystal Growth” 1991, Vol. 114, No. 3, s. 269–278.
- [18] B o u t e l l i e r R., S u n B.N., S c h e e l H.J., S c h m i d H., *Flux separation in crystal growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , „Journal of Crystal Growth” 1989, Vol. 96, No. 2, s. 465–467.
- [19] D ą b r o w s k a A., *Synteza spaleniowa materiałów nanostrukturalnych: od badań podstawowych do zastosowań w nanokompozytach*, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa 2014, praca doktorska.
- [20] N a d a c h o w s k i F., J o n a s S., P t a k W., *Wstęp do projektowania technologii ceramicznych*, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999.
- [21] L e b r a t J.P., V a r m a A., *Combustion synthesis of the  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , „Superconductor, Physica C: Superconductivity” 1991, Vol. 184, No. 4/16, s. 220–228.
- [22] R a m b a b u D., *An Efficient Combustion Process for Synthesis of  $YBa_2Cu_3O_7$* , „Japanese Journal of Applied Physics” 1990, Vol. 29, No. 3, s. 507–508.
- [23] S e h a b N., H a r a t A., B e n a l d j i a A., A m a r a A., G u e r i o u n e M., F i l l i o n G., V r e l D., L a n g l o i s P., *Combustion synthesis of  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  and  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Cuprate Materials*, „International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis” 2009, Vol. 18, No. 4, s. 235–240.
- [24] M o o r e J.J., F e n g H.J., *Combustion Synthesis of Advanced materials II*, „Progress in Materials Science” 1995, Vol. 39, No. 4/5, s. 275–316.
- [25] 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  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , „Journal of Materials Research” 1989, Vol. 4, No. 2, s. 267–272.
- [26] S t r y c z e w s k a H.D., *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2009, s. 212.
- [27] *Technologie nadprzewodnikowe i plazmowe w energetyce*, red. T. Janowski, H.D. Stryczewska, A. Wac-Włodarczyk, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2009, s. 334.
- [28] M i t u r a S., K a c z o r o w s k i W., B a t o r y D., N i e d z i e l s k i P., *Technologie wytwarzania powłok na bazie węgla dla potrzeb modyfikacji powierzchni poliuretanowych wykorzystywanych w budowie sztucznego serca*, [w:] *Program polskie sztuczne serce. Technologie inżynierii materiałowej i technologie metrologiczne dla potrzeb polskich protez serca*, Zabrze 2012, s. 63–78.
- [29] Z h u H., L a u Y.C., P f e n d e r E., *RF plasma synthesis of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  powders*, „Journal of Superconductivity” 1990, Vol. 3, No. 2, s. 171–175.
- [30] T u m a n o v Y.N., S i g a i l o A.V., *Plasma synthesis of disperse oxide materials from disintegrated solutions*, „Materials Science and Engineering: A” 1991, Vol. 140, No. 7, s. 539–548.
- [31] G r e b t s o v a O.M., D o m a s h n e v a E.P., K u r t i n E.N., B u d a n o v A.A., *Plasma Chemical synthesis of oxides in the Y-Ba-Cu-O system*, „Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics” 1992, Vol. 31, No. 10, s. 822–825.
- [32] K o n g P.C., L a u Y.C., *Plasma synthesis of ceramic powders*, „Pure and Applied Chemistry” 1990, Vol. 62, No. 9, s. 1809–1816.



- [33] Hibino A, Watanabe R, *Preparation of spherical particles of  $Ba_2YCu_3O_{7-x}$  superconductor by plasma spraying*, „Journal of Materials Science: Materials in Electronics” 1990, Vol. 1, No. 1, s. 13–17.
- [34] Terashima K., Eguchi K., Yoshida T., Akashi K., *Preparation of superconducting Y-Ba-Cu-O films by a reactive plasma evaporation method*, „Applied Physics Letters” 1988, Vol. 52, No. 15, s. 1274–1276.
- [35] Neiser R.A., Kirkland J.P., Herman H., Elam W.T., Skelton E.F., *Plasma sprayed superconducting oxides*, „Materials Science and Engineering” 1987, Vol. 91, No. 7, s. L13–L15.

PIOTR SZTERNER  
PAWEŁ PĘCZKOWSKI  
ZBIGNIEW JAEGERMANN

CERAMIC HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS  
– PREPARATION OF  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  BY SOLID STATE  
AND PLASMA SYNTHESIS

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

This paper is a review and continuation series of articles on ceramic high-temperature superconductors with particular attention to the superconductor family of cuprates –  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . The  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compound, called also YBCO or Y-123 on account of stoichiometric composition, is one of the most important superconducting materials. In this paper, different methods useful for obtain  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  powder have been presented. Particular emphasis was placed on method of synthesis in solid state and plasma and characterize their merits and flaws.