



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109964** (13) **U**

(51) МПК (2016.01)

**H01B 12/00****C04B 35/01** (2006.01)**C04B 35/50** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2015 12996</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Шафорост Юлія Анатоліївна (UA),</b> <b>Неділько Сергій Андрійович (UA),</b> <b>Зенькович Олена Георгіївна (UA),</b> <b>Король Ярослав Дмитрович (UA),</b> <b>Бойко Віра Іванівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>29.12.2015</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b> <b>УНІВЕРСИТЕТ ІМ. БОГДАНА</b> <b>ХМЕЛЬНИЦЬКОГО,</b> бул. Шевченка, 81, м. Черкаси, 18000 (UA)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>26.09.2016</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.09.2016, Бюл.№ 18</b>	

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ КЕРАМІЧНИХ НАДПРОВІДНИКІВ СКЛАДУ  $La_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$** **(57) Реферат:**

Спосіб одержання високотемпературних надпровідників складу  $La_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$  (R - рідкісноземельний елемент, що вибираються з ряду Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ( $0 < x < 1$ )). Для приготування шихти проводять змішування порошків оксидів, карбонатів або нітратів відповідних металів у стехіометричних співвідношеннях, як  $La(R):Ba:Cu=123$  для твердих розчинів заміщення складу  $La_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$ .

**UA 109964 U**



Корисна модель належить до способів одержання високотемпературних керамічних надпровідних матеріалів на основі системи La-Ba-Cu-O і може бути використана в мікроелектроніці, енергетичній, обчислювальній, машинобудівній та інших галузях промисловості.

Відомий спосіб синтезу надпровідних матеріалів [1] за методом співосадження. Він ґрунтується на осажденні з водного розчину прекурсорів майбутньої кераміки - оксалатів, карбонатів тощо. Як вихідні солі для синтезу використовують нітрати чи хлориди, а як осаджувач - оксалатну кислоту чи калій оксалат, калій чи натрій гідроксиди, амоній карбонат чи суміш амоніаку і амоній карбонату.

Недоліком цього методу є можливість виникнення неповного осаження одного з компонентів, що може призвести до порушення хімічного складу, а різниця в значеннях добутку розчинності - до одержання неоднорідних прекурсорів.

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб одержання високотемпературного керамічного надпровідника - синтез по керамічній технології [2], який включає такі основні технологічні операції змішування та подрібнення оксидних чи сольових вихідних речовин, сушіння, формування, термічну обробку одержаної реакційної суміші та спікання виробів. В більшості випадків операції подрібнення та термічної обробки проводять багаторазово.

Недоліками цього способу є довготривале прожарювання (більш 70 годин), багаторазове подрібнення для одержання однорідного продукту, значні енерговитрати для створення високих температур (920-970 °C) і недостатня відтворюваність електрофізичних властивостей одержаних зразків.

Задачею корисної моделі, що заявляється, є спрощення процесу одержання високотемпературного надпровідного матеріалу складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  за рахунок ступінчатого нагрівання до температури 900 °C, в результаті чого швидше досягається рівномірний розподіл іонів металів та їх стехіометричне співвідношення 1:2:3.

Задача корисної моделі вирішується за рахунок способу одержання високотемпературних керамічних надпровідників, що включає ряд стадій:

За допомогою термогравіметричного та рентгенофазового аналізів були підібрані умови синтезу твердих розчинів заміщення складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Оптимальними умовами для синтезу нами були вибрані наступні умови синтезу:  $t=900$  °C, а  $\tau=40$  год.

Стехіометричну суміш відповідних оксидів, нітратів або карбонатів металів у стехіометричному співвідношенні 1:2:3 для твердих розчинів заміщення складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  піддають послідовному нагріванню, витримуючи температуру 200 °C - 2 год, 400 °C - 2 год, при 600 °C - 2 год, при 900 °C - 10 год.

Продукт термічної обробки механічно подрібнюють і продовжують нагрівання при температурі 900 °C протягом 10 годин з проміжним перетиранням через кожні 5 годин до розкладу карбонатів. Наявність карбонатів контролювали методом ІЧ-спектроскопії на UR-10 в області  $1200-1800\text{ см}^{-1}$ , пресуючи таблетки з КВг. Далі зразки пресували в таблетки масою ~0,5 г, діаметром 10 мм і товщиною 1-2 мм, які спікали в печі протягом 20 годин при 900 °C на повітрі.

На завершальному етапі синтезу таблетки прожарювали в потоці кисню при температурі 700 °C протягом 30 хв, потім температуру знижували до 400 °C та прожарювали ще протягом 6 годин.

При рентгенографічному аналізі зразків  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , де  $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ , що синтезовані твердофазним методом, встановлено, що для зразків  $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  утворюються необмежені тверді розчини, тобто  $0 \leq x \leq 1$ , для системи  $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в межах  $0,2 \leq x \leq 0$ .

Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено зернисту структуру зразків. Розміри зерен за даними скануючої електронної мікроскопії наведено у таблиці, на прикладі системи складу  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

Таблица 1

Розміри зерен для сполук складу  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 

Сполука	$D_{\text{ср}}, \text{ нм}$
$\text{La}_{0,2}\text{Sm}_{0,8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	150-160
$\text{La}_{0,4}\text{Sm}_{0,6}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	100-110
$\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	80-90
$\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	80-90

Значення параметрів кристалічних ґраток для зразків  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  розраховані із електронограм, майже збігаються з параметрами, отриманими із рентгенівських дифрактограм.

Резистивні вимірювання зразків сполук у системах  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  в інтервалі температур 77-300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для всіх сполук типу R123 (де R=Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), критична температура переходу в надпровідний стан яких є в межах 88-94 К (за винятком зразків з празеодимом).

Всі зразки, які не були відпалені в кисневій атмосфері, мали напівпровідниковий характер електропровідності, тобто при зниженні температури питомий електричний опір зростає.

Приклад

Спосіб здійснюється наступним чином:

Для одержання 5 г керамічного надпровідника складу  $\text{La}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  були використані оксиди рідкісноземельних елементів - лантан оксид ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), гольмій оксид ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ), барій карбонат  $\text{BaCO}_3$  та купрум (II) оксид  $\text{CuO}$ .

Оксиди рідкісноземельних елементів перед використанням перевірялись на вміст основного компонента методом комплексометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором ксиленоловим оранжевим [2].

Розрахований за аналізом вміст лантан- та гольмій-іонів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Вміст РЗЕ у вихідній речовині

Катіон	Сполука	Теоретичний вміст елемента, %	Знайдено за аналізом, %
$\text{La}^{3+}$	$\text{La}_2\text{O}_3$	88,53	76,64
$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	87,30	85,55

Для одержання 5 г керамічного надпровідника складу  $\text{La}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  на аналітичних вагах зважували 2,3571 г лантан оксиду ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 0,5340 г гольмій оксиду ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ), 2,7355 г барій карбонату ( $\text{BaCO}_3$ ) і 1,6539 г купрум (II) оксиду ( $\text{CuO}$ ). Одержану суміш гомогенізували в агатовій ступці і поміщали у фарфоровий тигель.

Стехіометричну суміш відповідних оксидів, нітратів або карбонатів металів у стехіометричному співвідношенні 123 для твердих розчинів заміщення складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  піддають послідовному нагріванню, витримуючи температуру 200 °С - 2 год, 400 °С - 2 год, при 600 °С - 2 год, при 900 °С - 10 год.

Продукт термічної обробки механічно подрібнюють і продовжують нагрівання при температурі 900 °С протягом 10 годин з проміжним перетиранням через кожні 5 годин до розкладу карбонатів. Далі зразки пресували в таблетки масою - 0,5 г, діаметром 10 мм і товщиною 1-2мм, які спікались в печі протягом 20 годин при 900 °С на повітрі.

На завершальному етапі синтезу таблетки прожарювали в потоці кисню при температурі 700 °С протягом 30 хв, потім температуру знижували до 400 °С та прожарювали ще протягом 6 годин.

В результаті утворюється продукт лантан-гольмій-барій-оксид з атомним співвідношенням  $\text{La}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  з температурою переходу в надпровідний стан 82 К.

Ідентифікацію продукту синтезу виконували рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН-7 в автоматичному дискретному режимі з шагом сканування 0,1°,  $\text{FeK}_\alpha$  випромінювання з Mn-фільтром, використовуючи еталонний зразок  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Джерела інформації:

1. Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. - 2000. - Т. 69. - № 1. - С. 1-34.

2. Можаяев А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаяев, В.И. Перший, В.П. Шабатин // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1989. - Т. 34. - № 4. - С. 505.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб одержання високотемпературних надпровідників складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (R - рідкісноземельний елемент, що вибирається з ряду Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ( $0 < x < 1$ )), який **відрізняється** тим, що для приготування шихти проводять змішування порошків оксидів, карбонатів або нітратів відповідних металів у стехіометричних співвідношеннях, як  $\text{La(R):Ba:Cu}=1:2:3$  для твердих розчинів заміщення складу  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що шихту піддають ступінчастому нагріванню до температури 900 °С, шихту піддають послідовному нагріванню, витримуючи температуру 200 °С 2 год, 400 °С 2 год, при 600 °С - 2 год, при 900 °С - 10 год.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який **відрізняється** тим, що продукт термічної обробки механічно подрібнюють і продовжують нагрівання при температурі 900 °С протягом 10 годин з проміжним перетиранням через кожні 5 годин до розкладу карбонатів, далі зразки пресують в таблетки масою ~0,5 г, діаметром 10 мм і товщиною 1-2 мм, які спікають в печі протягом 20 годин при 900 °С на повітрі, далі таблетки прожарюють в потоці кисню при температурі 700 °С протягом 30 хв, потім температуру понижають до 400 °С та прожарюють ще протягом 6 годин.

10

---

Комп'ютерна верстка Т. Вахричева

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601