

DEBELOPLASTNI SUPERPREVODNIKI NA OSNOVI $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, MODIFICIRANEGA S PbO IN Z Bi_2O_3

Marko Hrovat, Slavko Bernik, Drago Kolar, Ida Jarkovič*

KLJUČNE BESEDE: visokotemperaturni superprevodniki, debeloplastni superprevodniki, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, eksperimenti

POVZETEK: Sintetizirali smo visokotemperaturne superprevodne materiale na osnovi spojine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, modificirane z dodatkom PbO ali Bi_2O_3 . Študirali smo vpliv dodatka PbO ali Bi_2O_3 na sintranje. Debeloplastne paste, pripravljene iz predreagirane materiala in organskega nosilca, smo žgali na Al_2O_3 in ZrO_2 substratih. Začetek padanja upornosti (T_c onset) je bil pri 95 K, upornost nič pa so debeloplastni superprevodniki, odvisno od sestave, dosegli med 65 in 85 K.

THICK FILM SUPERCONDUCTORS BASED ON Bi_2O_3 AND PbO MODIFIED $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

KEY WORDS: high T_c superconductors, thick film superconductors, modified Y- $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ experiments

ABSTRACT: High temperature superconducting materials, based on PbO or Bi_2O_3 modified $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ compound were synthesized. The influence of PbO or Bi_2O_3 additions on sintering were studied. Thick film pastes, prepared from prereacted material and organic vehicle, was fired on Al_2O_3 and ZrO_2 substrates. T_c (onset) was 95 K and T_c ($R=0$), depending on composition, between 65 and 85 K.

UVOD

Z odkritjem visokotemperaturne superprevodnosti v sistemu Y_2O_3 - BaO - CuO ⁽¹⁾ s kritično temperaturo okrog 95 K, to je nad vreliščem tekočega dušika (77 K), so se vsaj teoretično odprle možnosti uporabe superprevodnosti na najrazličnejših področjih, od mikroelektronike do močnostnih aplikacij. Najverjetneje pa bodo visokotemperaturni superprevodniki, vsaj v naslednjih nekaj letih, uporabljeni predvsem v mikroelektroniki, na primer senzori magnetnega pretoka, povezave med polprevodniškimi tabletkami (chipi) na vezjih ali na samih tabletkah itd. ^(2,3). V literaturi poročajo predvsem o pripravi tenkih plasti, nekateri avtorji pa tudi o debeloplastnih superprevodnikih ^(4,5). V članku poročamo o rezultatih preiskav debeloplastnih superprevodnikov na osnovi spojine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Ker se sama spojina $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ slabo sintra ^(6,7), smo del Y_2O_3 zamenjali z Bi_2O_3 oziroma del BaO s PbO . Ta dva oksida imata nizko tališče, prvi pri 825°C in drugi pri 885°C. Iz istega razloga smo del vzorcev pripravili z dodatkom spojine Bi_2CuO_4 s temperaturo tališča 845°C. Upali smo tudi, da bo ta spojina reagirala s keramičnim substratom in izboljšala adhezijo žganih plasti ⁽⁸⁾.

EKSPERIMENTALNO DELO

Za eksperimentalno delo smo uporabili Y_2O_3 (99,9 %, Ventron), BaCO_3 (extra pure, Merck), CuO (Code No. 304832, Ventron), Bi_2O_3 (99,9 %, Merck) in PbO (+99 %, Merck). Naziv sestav vzorcev v tekstu je nominalen, kar pomeni, koliko Y_2O_3 smo zamenjali z Bi_2O_3 ali BaO s PbO . Ker se po žganju Bi_2O_3 in PbO nahajata samo v fazi na mejah med zrni ⁽⁹⁾, bi morala biti na primer za

$\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ prava formula $\text{Y}_{0,8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - 0,1 \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Vzorci smo zmešali v izopropilnem alkoholu, stisnili v tablete in jih žgali 12 ur pri 850°C. Nominalne sestave so bile

$\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$,

$\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,

$\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.} \% \text{Bi}_2\text{CuO}_4$. Krivulje sintranja smo posneli na segrevalnem mikroskopu s hitrostjo segrevanja 10 K/min. Debeloplastne paste smo pripravili iz zmletoga kalciniranega materiala in organskega nosilca (-terpineol, butil karbitol acetat in etil celuloza). Paste smo nanесли na substrate iz 96% Al_2O_3 ali ZrO_2 (ZrO_2 , stabiliziran z Y_2O_3). Elektrode za meritev upornosti so bili predžgani debeloplastni prevodniki na osnovi Ag. Po sušenju (10 min pri 150°C) smo paste žgali 5 ur pri 900°C, nato pa še 5 ur na 400°C.

Odvisnost upornosti od temperature za material v obliki tabletk in za debeloplastne plasti smo izmerili do temperature tekočega dušika. Superprevodnost tabletk smo testirali tudi z Meissner-jevim efektom - superprevodnik izrine silnice magnetnega polja in pri temperaturi tekočega dušika lebdi nad magnetom. Adhezijo žganih plasti smo ocenili z metodo "scotch tape method" ⁽¹⁰⁾. Samolepilni trak prilepimo na plast in sunkoma odlučimo.

Mikrostrukturo vzorcev smo posneli z elektronskim vrstičnim mikroskopom. Stik med superprevodno plastjo

in keramičnim substratom smo analizirali z EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

REZULTATI IN DISKUSIJA

Krivulje zgoščevanja za $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.}\% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$ so prikazane na sliki 1. Skrček samega $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ je okrog 3%, z dodatkom PbO in Bi_2O_3 med 8 in 9%, z dodatkom Bi_2CuO_4 pa okrog 6%. To kaže, da PbO in Bi_2O_3 ali sama po sebi ali pa tako, da nastanejo s prisotnimi oksidi nizkotemperaturni evtektiki, tvorita tekočo fazo, ki "pospeši" zgoščevanje materiala.

Rezultati meritve odvisnosti upornosti od temperature in Meissner-jevega efekta tabletk so podani v tabeli I. "Upornost nič" pomeni, da je material postal superprevoden nad vreliščem tekočega dušika (77 K).

Meissner-jev efekt in T_c (R=0)			
Vzorec	Meissner-jev efekt	Upornost nič	T_c (R=0)
$\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	da	da	90 K
$\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	da	da	80 K
$\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	da	da	90 K
$\text{Y}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	da	ne	/
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.}\% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$	da	da	85 K

Rezultati za sestavo $\text{Y}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, pri kateri se pojavi Meissner-jev efekt, vendar pa upornost ne pade na nič kažejo, da so superprevodna zrna ločena med sabo z nesuperprevodno fazo, verjetno zaradi relativno velikega dodatka Bi_2O_3 .

Debeloplastne paste, pripravljene iz $\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.}\% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$ so bile žgane na Al_2O_3 in ZrO_2 substratih. Adhezija superprevodnih plasti z dodatkom Bi_2O_3 je bila razmeroma dobra, plasti se ni dalo odtrgati s samolepilnim trakom. S to, sorazmerno neobčutiljivo metodo, nismo mogli ugotoviti razlike v adheziji med materialom z dodatkom Bi_2O_3 ali Bi_2CuO_4 . Adhezija materiala z dodatkom PbO je bila slabša - plasti so se pri testu odluščile.

Mikrostrukture prelomov plasti na keramiki so prikazane na sliki 2 ($\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$), sliki 3 ($\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) in sliki 4

($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.}\% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$). Zasintrana zrna tvorijo sorazmerno porozno strukturo, ker je v izhodnem materialu samo okrog 50 vol.% superprevodne spojine, ostalo pa je organski nosilec, ki med žganjem odhlapi ali zgori. Stik med debeloplastnom materialom in keramičnim substratom je intimen, kar kaže na reakcijo med superprevodnim materialom in keramiko. Vendar pa z EDX analizo nismo mogli opaziti difuzije oksidov iz superprevodne plasti v keramiko ali iz keramike v superprevodnik.

Diagrama tipičnih odvisnosti upornosti od temperature sta prikazana na sliki 5 ($\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$ na ZrO_2 substratu) in sliki 6 ($\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na Al_2O_3 substratu). Upornost prične padati pri 95 K in doseže vrednost nič nad 80 K.

Debeloplastni superprevodnik	Substrat	Upornost nič	T_c (R=0)
$\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	Al_2O_3	da	77 K
	ZrO_2	da	85 K
$\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Al_2O_3	ne	65-70 K*
	ZrO_2	da	80 K
$\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Al_2O_3	da	85 K
	ZrO_2		85 K
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.}\% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$	Al_2O_3	polprevoden	
	ZrO_2	da	80 K

*ekstrapolirano

Rezultati meritev odvisnosti upornosti od temperature debeloplastnih superprevodnikov so zbrani v Tabeli II. Začetek padanja upornosti T_c (onset) je bil pri vseh sestavah okrog 95 K. "Upornost nič" pomeni, da je vzorec postal superprevoden nad vreliščem tekočega dušika.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{CuO}_4$ na Al_2O_3 substratih ima polprevodno odvisnost upornosti od temperature, to je, upornost narašča s padajočo temperaturo. Upornost $\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na Al_2O_3 substratu pade pri 77 K na 15 % vrednosti pri sobni temperaturi, z ekstrapolacijo ocenjena temperatura, pri kateri pade upornost na nič (T_c R=0) pa je med 65 in 70 K. T_c (R=0) ostalih vzorcev je med 80 in 85 K. Najboljši rezultati so pri materialu z nominalno sestavo $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, kjer je upornost padla na nič na Al_2O_3 in ZrO_2 substratih pri 85 K.

SKLEP

Debeloplastne superprevodnike smo pripravili iz materiala z nominalnimi sestavami $\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.} \% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$ ter organskega nosilca. Žgali smo jih na substratih iz Al_2O_3 in ZrO_2 in izmerili odvisnost upornosti od temperature. Pričetek padanja upornosti T_c (onset) je bil okrog 95 K. Upornost plasti na ZrO_2 substratih je padla na nič med 80 in 85 K. Vzorec s sestavo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.} \% \text{ na Al}_2\text{O}_3$ substratih je bil popljuden, upornost $\text{Y}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na Al_2O_3 pa je padla na nič pod temperaturo vrelišča tekočeka dušika med 65 in 70 K. Najboljše rezultate smo dosegli z nominalno sestavo $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, pri kateri je upornost padla na nič na obeh vrstah substratov pri 85 K.

ZAHVALA

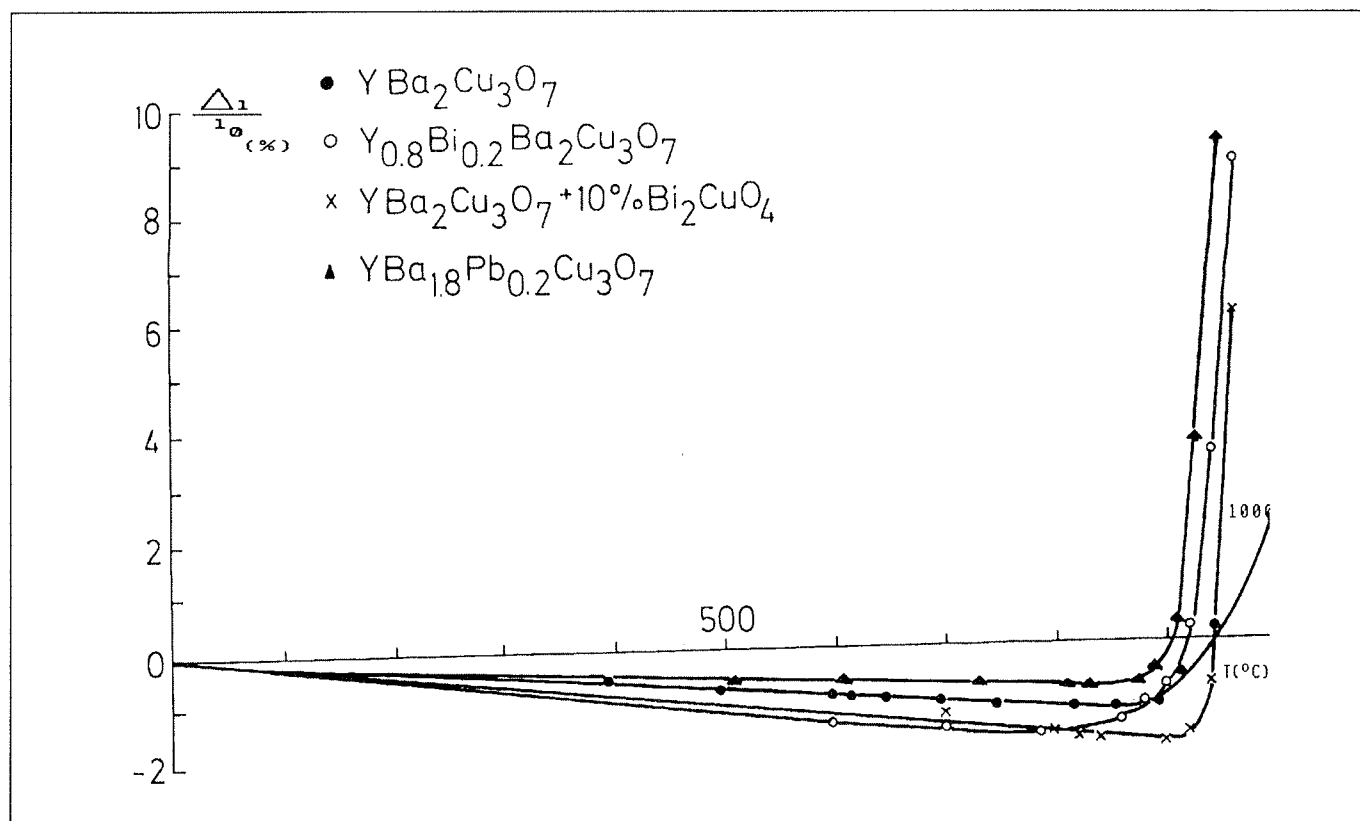
Zahvaljujemo se dr. Tomažu Kosmaču za pripravo ZrO_2 keramike in Jarmili Wernig za posnetke na elektronskem vrstičnem mikroskopu ter EDX analizo. Za sofinanciranje se zahvaljujemo Raziskovalni skupnosti Slovenije.

REFERENCES

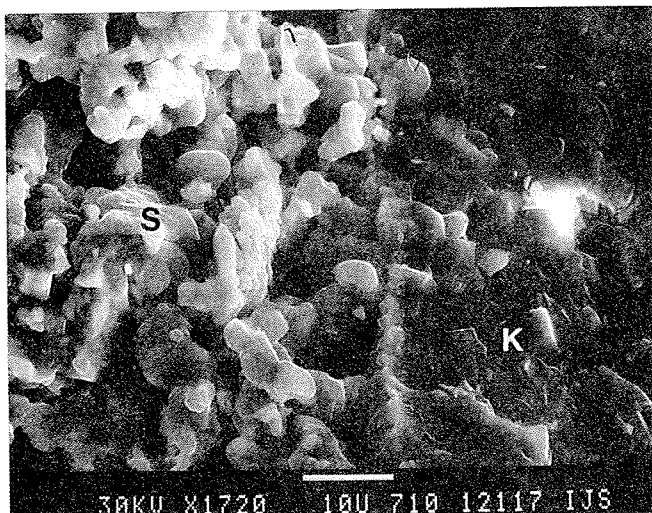
1. M. K. Wu et al., Phys. Rev. Lett., 58, (9), (1987), 908-910
2. M. R. Leibowitz, Electronic Business, 13, (19), (1987), 28-30
3. L. Garwin, P. Campbel, Nature, 330, (1987), (17 Dec.), 611-614
4. D. W. Murphy et al., Science, 241, (1988), (19 Aug.), 922-930
5. M. Hrovat et al., Elektrotehniški vestnik, 56, (1), (1989), 13-16
6. S. H. Kilcoyne, R. Cywinski, J. Phys. D: Appl. Phys., 20, (10), (1987), 1327-1329
7. S. Bernik, M. Hrovat, D. Kolar, Supercond. Sci. Technol., 2, (1), (1989), 22-24
8. M. Hrovat, D. Kolar, J. Mat. Sci. Lett., 3, (8), (1984), 659-662
9. M. Hrovat et al., "Investigations of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ceramic by Auger electron spectroscopy" (sprejeto v objavo v Vacuum)
10. Standard MIL-C-675 C

mag. Marko Horvat, dipl.ing., Slavko Bernik, dipl.ing.,
 prof. dr. Drago Kolar, dipl.ing.
 Institut Jožef Stefan, Univerza E. Kardelja,
 Jamova 39, 61000 Ljubljana,
 Ida Jarkovič, dipl.ing. Iskra Elementi,
 TOZD HIPOT, Šentjernej

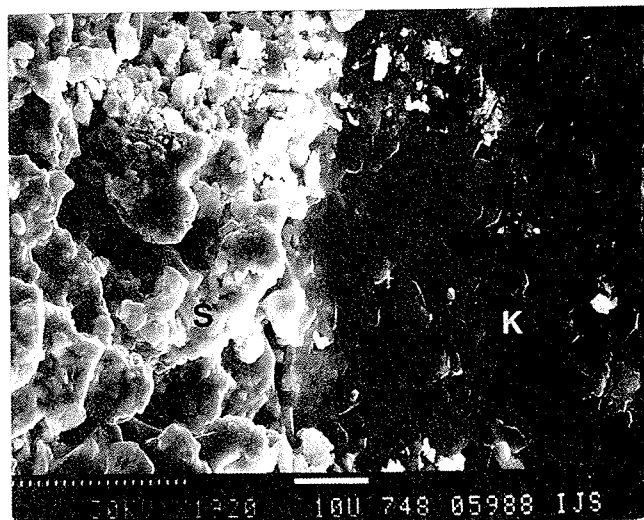
Prispelo: 30.08.1989 Sprejeto: 31.10.1989



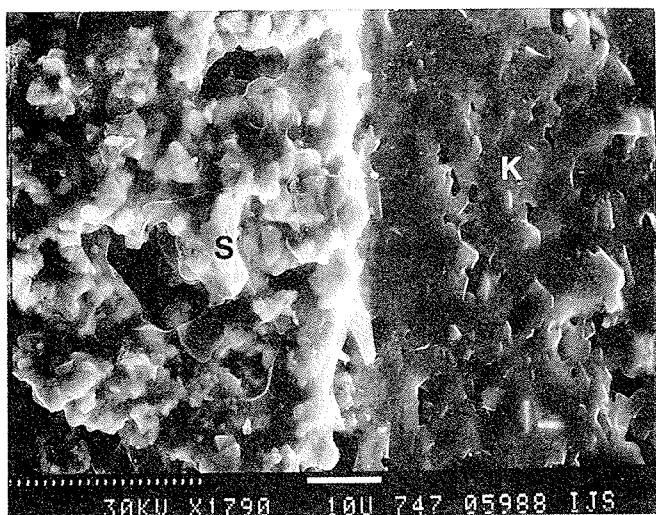
Slika 1: Krivulje sintranja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_{1,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut.} \% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$. Sestave so bile kalcinirane pri 850°C .



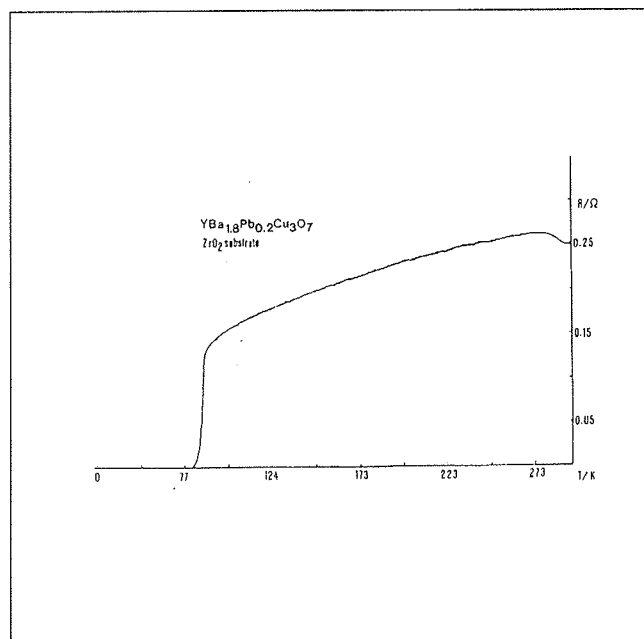
Slika 2: Mikrostruktura preloma debeloplastnega superprevodnika z nominalno sestavo $\text{YBa}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_7$ na keramičnem substratu. K=keramika, S=superprevodnik



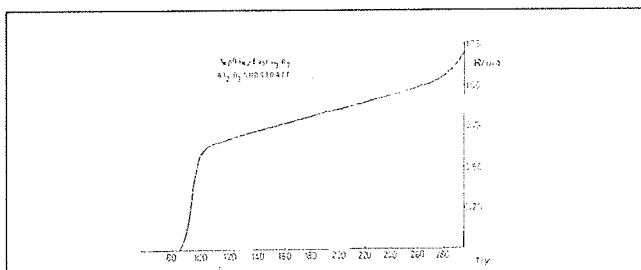
Slika 3: Mikrostruktura preloma debeloplastnega superprevodnika z nominalno sestavo $\text{Y}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na keramičnem substratu. K=keramika, S=superprevodnik



Slika 4: Mikrostruktura preloma debeloplastnega superprevodnika s sestavo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 10 \text{ ut. } \% \text{ Bi}_2\text{CuO}_4$ na keramičnem substratu. K=keramika, S=superprevodnik



Slika 5: Odvisnost upornosti od temperature debeloplastnega superprevodnika z nominalno sestavo $\text{YBa}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_7$ na ZrO_2 substratu. Material je bil žgan 5 ur pri 900°C in 5 ur pri 400°C .



Slika 6: Odvisnost upornosti od temperature debeloplastnega superprevodnika z nominalno sestavo $\text{Y}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na Al_2O_3 substratu. Material je bil žgan 5 ur pri 900°C in 5 ur pri 400°C .