

Jacek RYMASZEWSKI  
Marcin LEBIODA

## NADPRZEWODNIKI YBaCuO O ZMODYFIKOWANEJ STECHIOMETRII

**STRESZCZENIE** Związek  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , nazywany również Y-123 ze względu na skład stechiometryczny, należy do najważniejszych materiałów nadprzewodnikowych. Najnowsze doniesienia literaturowe ukazują możliwość podwyższenia temperatury krytycznej związków nadprzewodnikowych bazujących na itrze. W przypadku związku o stechiometrii Y-358 podawana wartość  $T_c$  sięga 100 K. Nawet niewielkie podwyższenie temperatury krytycznej YBaCuO wyraźnie zwiększa zakres stabilności cieplnej przy chłodzeniu ciekłym azotem. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości elektrycznych oraz strukturalnych próbek nadprzewodników Y-358. Uzyskane wyniki potwierdzają najważniejszą cechę nowego związku, tj. zwiększoną wartość  $T_c$ .

**Słowa kluczowe:** nadprzewodnictwo, nadprzewodniki wysokotemperaturowe

### 1. WSTĘP

---

Od chwili odkrycia zjawiska nadprzewodnictwa trwają intensywne poszukiwania nowych materiałów nadprzewodnikowych. Do najważniejszych związków posiadających właściwości nadprzewodzące, odkrytych w XXI wieku, należy zaliczyć dwuborek magnezu  $MgB_2$  [7] oraz pniktydy żelazowe [5]. Najnowsze doniesienia literaturowe ukazują możliwość syntezy nadprzewodników

---

dr inż. Jacek RYMASZEWSKI, dr inż. Marcin LEBIODA  
e-mail: jacekrym@matel.p.lodz.pl, marcleb@matel.p.lodz.pl

Zakład Inżynierii Materiałowej i Systemów Pomiarowych  
Instytut Systemów Inżynierii Elektrycznej Politechniki Łódzkiej

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 261, 2013

wysokotemperaturowych z rodziny YBCO, charakteryzujących się podwyższoną temperaturą krytyczną w porównaniu do najszerszej stosowanego i najdokładniej zbadanego związku  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y-123) [1, 2, 4, 9-14].

Związek  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , nazywany również Y-123 ze względu na skład stechiometryczny, należy do najważniejszych i najbardziej popularnych materiałów nadprzewodnikowych [3]. Y-123 cechuje relatywnie prosta i bezpieczna metoda syntezy, atrakcyjne właściwości elektryczne i magnetyczne oraz temperatura krytyczna  $T_C \approx 92$  K, dzięki czemu związek ten jest zaliczany do nadprzewodników wysokotemperaturowych. W przypadku chłodzenia ciekłym azotem podstawowym ograniczeniem stosowalności Y-123 jest relatywnie mała różnica między temperaturą krytyczną związku i temperaturą wrzenia ciekłego azotu, czyli najczęściej stosowanego czynnika chłodzącego, wynosząca tylko 16 K. Istnieje zatem mały margines bezpieczeństwa i realna możliwość utraty stabilności cieplnej elementów wykonanych z Y-123 i chłodzonych w  $\text{LN}_2$  (np. w przypadku lokalnego pełzania strumienia magnetycznego czy generacji tzw. gorących punktów). Nawet niewielkie podwyższenie temperatury krytycznej  $\text{YBaCuO}$  wyraźnie poprawia zakres stabilności cieplnej przy chłodzeniu ciekłym azotem.

W 2009 roku dokonano syntezy nowego związku nadprzewodnikowego na bazie itru –  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$  [1]. Charakterystyczną cechą związku jest podwyższona temperatura krytyczna, przekraczająca 100 K. Struktura krystaliczna Y-358 jest bardzo podobna do Y-123, różni się liczbą łańcuchów  $\text{CuO}$  i warstw przewodzących  $\text{CuO}_2$ . Y-358 posiada pięć warstw  $\text{CuO}_2$  i trzy łańcuchy  $\text{CuO}$  [1]. Wzrost liczby warstw i łańcuchów w strukturze Y358 oraz ich wzajemne położenie przekładają się bezpośrednio na wzrost wartości  $T_C$ . Zależność tę tłumaczy się wzrostem liczby dziur pompowanych z łańcuchów  $\text{CuO}$  do warstw  $\text{CuO}_2$ .

Dalsze badania w tym zakresie doprowadziły do odkrycia i syntezy szerokiej gamy związków z rodziny YBCO (Y5-6-11, Y7-9-16, Y3-5-8, Y5-8-13, Y7-11-18, Y1-5-6, Y3-8-11 i Y13-20-23), z których wszystkie wykazują właściwości nadprzewodzące i charakteryzują się temperaturami krytycznymi zbliżonymi do Y-123 [14]. Zaobserwowano szczególną prawidłowość w proporcjach stechiometrycznych. Suma liczby atomów itru i baru jest równa liczbie atomów miedzi [14].

Odnotowany w publikacjach wzrost temperatury krytycznej oraz rozbieżności dotyczące przede wszystkim jej wartości i identyfikacji faz wskazują zasadność prowadzenia dalszych badań nowych związków.

## 2. EKSPERYMENT

---

W ramach eksperymentu wykonano próbki związku Y-358 w postaci prostopadłościanów z elektrodami metalicznymi [8]. Z tych samych komponentów

tów wykonano również próbki klasycznego związku Y-123, tym samym zminimalizowano wpływ użytych komponentów na właściwości porównywanych próbek i ewentualne różnice właściwości. Do wytworzenia próbek wykorzystano powszechnie znaną metodą syntezy, tj. reakcję w ciele stałym. Do wykonania próbek użyto proszków  $Y_2O_3$  (o czystości 99,99%),  $BaCO_3$  (99,98%) oraz  $CuO$  (99,99%). Proszki zmieszano w proporcjach wynikających ze stechiometrii związków, odpowiednio (3:5:8) i (1:2:3). Następnie mieszaninę proszków rozdrobniono w młynie agatowym i poddano procesowi kalcynacji w temperaturze  $900^\circ C$  przez 12 h. Otrzymany materiał ponownie zmielono i sprasowano do postaci prostopadłościanów o wymiarach  $20 \times 5 \times 2$  mm. W tym samym etapie wykonano elektrody w postaci drutów Au, zanurzonych w proszku [8]. Sprasowane próbki poddano procesowi spiekania w temperaturze  $920^\circ C$  przez 10 h w laboratoryjnym piecu rurowym, po czym schłodzono do temperatury pokojowej. Cały proces obróbki cieplnej był przeprowadzany w atmosferze tlenowej w celu uzupełniania płaszczyzn miedziowo-tlenowych atomami tlenu.

Otrzymane próbki zostały poddane badaniom mikroskopowym na stanowisku wyposażonym w elektronowy mikroskop skaningowy HITACHI S-3000N z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) firmy THERMO-NORAN i oprogramowaniem Vantage. Dzięki mikroanalizie EDS określono jakościowy i ilościowy skład chemiczny w mikroobszarach otrzymanych nadprzewodników.

Pozostałe badania zrealizowano przy użyciu systemu pomiarowo-kontrolnego do badania właściwości elektrycznych i magnetycznych materiałów [6]. Charakterystyki temperaturowe próbek wyznaczono na stanowisku kriogenicznym DE-210 (8K-350K), w którego skład wchodzi m.in. kriochłodziarka z zamkniętym obiegiem helu oraz kriostat próżniowy.

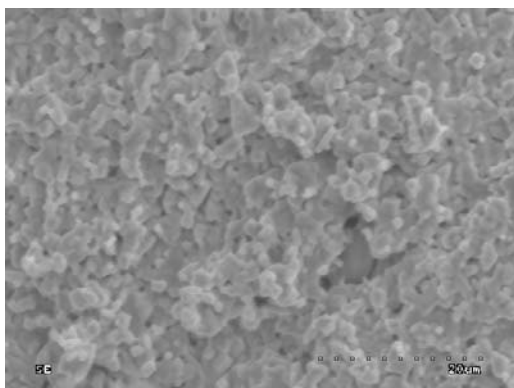
### 3. WYNIKI

---

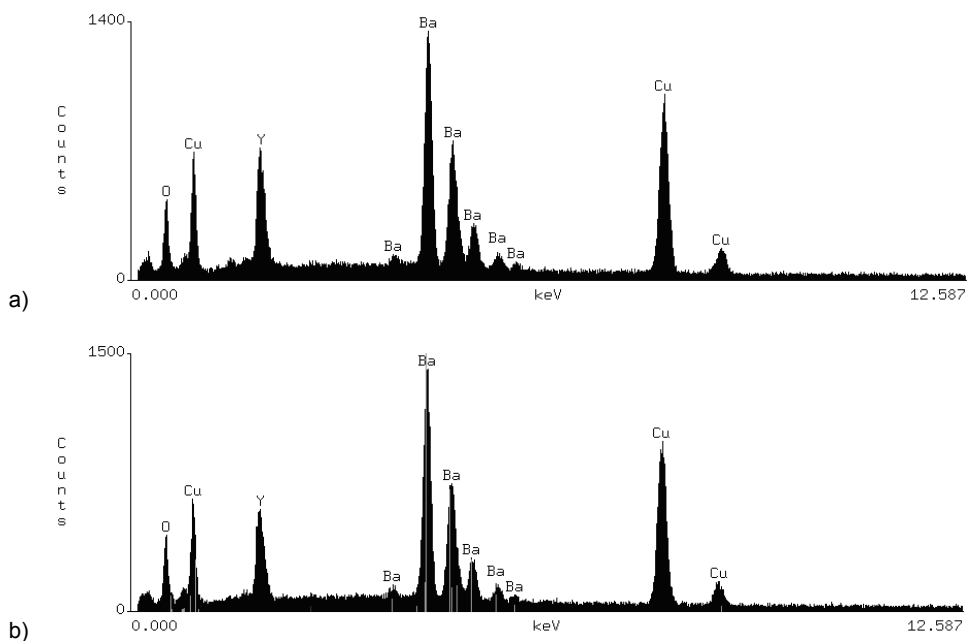
Na rysunku 1 przedstawiono obraz mikroskopowy przełomu próbki związku o stechiometrii Y-358, uzyskany za pomocą mikroskopu skaningowego. Widoczna na zdjęciu struktura jest typowa dla polikrystalicznych próbek ceramicznych otrzymywanych w procesie spiekania. Rozmiar typowych ziaren nie przekracza  $5 \mu m$ .

Na kolejnych rysunkach zaprezentowano uśrednione wyniki mikroanalizy rentgenowskiej (EDS), uzyskane dla obszarów o powierzchni rzędu  $0,03 \text{ mm}^2$ . Rysunek 2 przedstawia widmo energii promieniowania rentgenowskiego dla próbki Y-358 (a) oraz Y-123 (b). W obu przypadkach lokalizacja pików jest identyczna. Różnią się tylko amplitudą, co świadczy o różnej stechiometrii ba-

danych związków. W tabelach 1 i 2 przedstawiono wyniki analizy ilościowej, odpowiadające widmom z rysunku 2. Wyznaczone wzory stechiometryczne są zbliżone do oczekiwanych, a różnica średniej wartości atomów nie przekracza 7%. Przyczyną uzyskanych rozbieżności mogła być obecność innych faz YBaCuO w analizowanym obszarze. Należy również zwrócić uwagę na to, że użyta metoda EDS charakteryzuje się dużą szybkością wykonania pomiaru, ale jest mniej dokładna od innych metod analizy składu chemicznego (np. WDS).



Rys. 1. Obraz mikroskopowy przełomu próbki Y-358



Rys. 2. Widmo dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego dla próbek:  
a) Y-358, b) Y-123.

**TABELA 1**

Wyniki analizy ilościowej składu dla próbki Y-358

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0.0489	3.351	52.89	16.38	+/- 0.42	---
Y -L	0.0720	2.011	8.41	14.47	+/- 0.32	3.816
Ba-L	0.3522	1.139	15.08	40.10	+/- 0.49	6.845
Cu-K	0.2760	1.053	23.62	29.05	+/- 0.50	10.718
Total			100.00	100.00		21.379

Wyznaczony wzór stechiometryczny:  $Y_3Ba_{5,38}Cu_{8,43}O_x$ **TABELA 2**

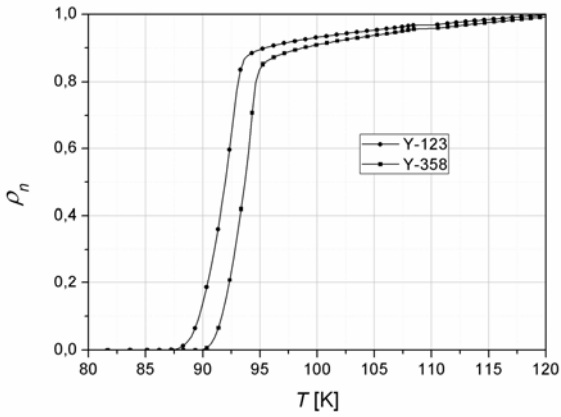
Wyniki analizy ilościowej składu dla próbki Y-123

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0.0488	3.218	51.86	15.71	+/- 0.39	
Y -L	0.0623	2.035	7.53	12.68	+/- 0.30	3.485
Ba-L	0.3744	1.131	16.28	42.35	+/- 0.50	7.536
Cu-K	0.2784	1.051	24.32	29.27	+/- 0.50	11.256
Total			100.00	100.00		22.277

Wyznaczony wzór stechiometryczny:  $YBa_{2,16}Cu_{3,23}O_x$ 

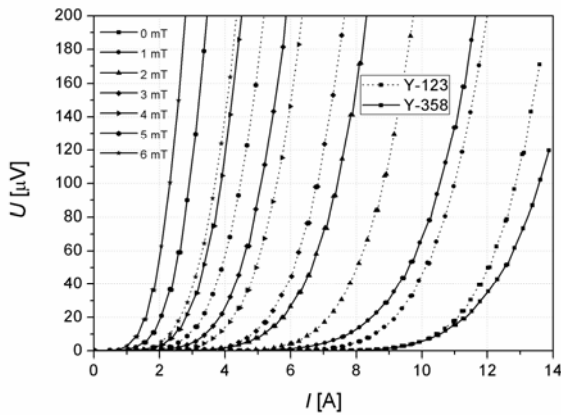
Najważniejszym etapem badań było określenie temperatury krytycznej nowego związku. W tym celu wyznaczono charakterystyki temperaturowe dla próbki Y-358 oraz, w celu bezpośredniego porównania, Y-123. Aby zminimalizować wpływ bieżących warunków eksperymentu na wyniki, pomiary przeprowadzono jednocześnie dla obu próbek połączonych szeregowo, przy prądzie o natężeniu 20 mA.

Charakterystyki zaprezentowane na rysunku 3 ukazują wyraźną różnicę wartości temperatury krytycznej  $T_C$  porównywanych związków ( $T_C$  wyznaczono dla punktu odpowiadającego połowie wartości rezystywności dla stanu normalnego). Uzyskana wartość  $T_C$  dla Y-358 wynosi 93,6 K i jest, wprawdzie nieznacznie, ale wyższa od typowych wartości dla Y-123 (92 – 93 K). Tym samym świadczy to o poprawie właściwości nowego związku. Należy też zauważyć, że wartości prezentowane w doniesieniach literaturowych również dość znacznie od siebie odbiegają i wynoszą np.: 100 K [1], 97,5 K [13], 92 K [9], 91,2 K [14]. Najbardziej prawdopodobną przyczyną tych rozbieżności jest silny wpływ technologii na właściwości próbek, szczególnie duży dla próbek o przypadkowym ułożeniu ziaren.



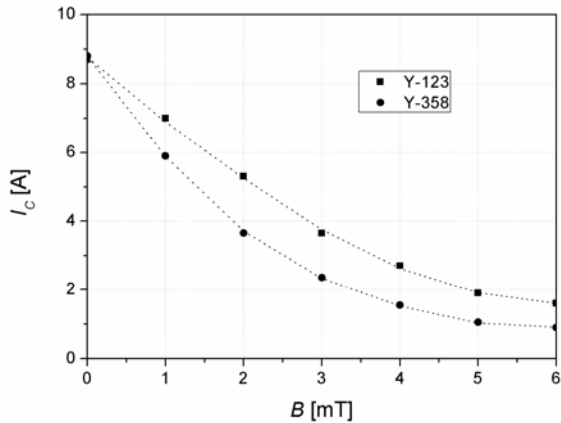
Rys. 3. Charakterystyki temperaturowe znormalizowanej rezystywności dla próbek: Y-123 ( $T_c \sim 91,8$  K) i Y-358 ( $T_c \sim 93,6$  K)

a)



Rys. 4. Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego (orientacja prostopadła) na prąd krytyczny próbek Y-123 i Y-358 w temperaturze 77K: a) charakterystyki napięciowo-prądowe  $U(I)$ , b) zależność  $I_c(B)$

b)



Na rysunku 4a przedstawiono charakterystyki napięciowo-prądowe próbek Y-123 i Y-358. Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego obie charakterystyki mają zbliżony przebieg. Szacowana gęstość krytyczna prądu wynosi w obu przypadkach około  $100 \text{ A/cm}^2$ . Różnica uwidacznia się w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Próbka Y-358 wykazuje zdecydowanie większą wrażliwość na działanie pola magnetycznego pomimo wyższej temperatury krytycznej. Wskazuje to na odmienną budowę strukturalną i mniejszą energię pułapkowania wirów Abrikosowa. Silniejszy wpływ pola magnetycznego na właściwości transportowe przekłada się na wyraźniejsze zmniejszenie wartości prądu krytycznego w porównaniu do próbki Y-123 (rys. 4b).

## 4. PODSUMOWANIE

Perspektywa uzyskania materiałów nadprzewodnikowych o jak najwyższej temperaturze krytycznej jest zawsze silnym bodźcem do prowadzenia badań podstawowych w tej dziedzinie. Szczególnie istotna jest możliwość osiągnięcia wyższej temperatury krytycznej dla związków z rodziny YBaCuO, charakteryzujących się stosunkowo prostą technologią wytwarzania. Zaobserwowany wzrost temperatury krytycznej (93,6 K) zsyntezowanych próbek pod względem ilościowym nie jest bardzo znaczący, ale wskazuje, że możliwa jest poprawa właściwości nadprzewodników itrowych. Odmienna stechiometria jest prawdopodobną przyczyną pogorszenia właściwości magnetycznych. Komórka elementarna związku Y-358 charakteryzuje się znacznie silniejszą anizotropią parametrów, w porównaniu do Y-123, wynikającą ze znacznie większej wartości parametru sieciowego  $c \approx 30 \text{ \AA}$  (prawie trzykrotnie) [1]. W przypadku polikrystalicznych próbek Y-358 o nieuporządkowanej budowie uśrednione wartości parametrów transportowych mogą być zatem mniejsze. Wskazane jest zatem prowadzenie dalszych prac, ukierunkowanych na modyfikację i udoskonalenie procesu syntezy w celu poprawy właściwości magnetycznych i zwiększenia temperatury krytycznej.

## LITERATURA

1. Aliabadi, A., Farshchi, Y.A., Akhavan, M.: A new Y-based HTSC with  $T_c$  above 100 K. *Physica C: Superconductivity*. Vol. 469, Issue 22, pp. 2012-2014, 2009.
2. Ayaş A. O., Ekicibil A., Çetin S. K., Coşkun A., Er A. O., Ufuktepe Y., Firat T. and Kıymaç K.: The structural, superconducting and transport properties of the compounds  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$  and  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Ca}_2\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ . *J. Supercond. Nov. Magn.*, 10, pp. 1007, 2011.

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*, Vol. 58, Issue 9, pp. 911-912, 1987.
4. Heidari A., Vedad S., Heidari N. and Ghorbani M.: Flux Dynamics in Y358 Superconductors. *Materials*, 5, pp. 882-888, 2012.
5. Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M. et al.: Iron-based layered superconductor: LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, Issue 31, pp. 10012-10013, 2006.
6. Lebioda M., Rymaszewski J.: Computer measurement-control system for testing of electrical and magnetic properties of superconductors. *Electrical Engineering, Poznan University of Technology Academic Journals*, Issue 61, str. 27-34, Poznan 2010.
7. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J., Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature*, Vol. 410, pp. 63-64, 2001.
8. Rymaszewski J., Pawlak R.: Charakterystyki prądowo-napięciowe kontaktu Au/YBaCuO. *Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej*, nr 37, seria: Konferencje nr 12, s. 237-40, 2000.
9. Srinivasana K., George Thomas C., Padaikathan P.: Fluorine Doping Effect in the New Superconducting  $Y_3Ba_5Cu_8O_y$  Compound, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 10, No.14, pp.1277-1283, 2011.
10. Sujinnapram, S.; Udomsamuthirun, P.; Kruaehong, T.; Nilkamjon, T.; Ratreng, S. XRD spectra of new YBaCuO superconductors. *Bull. Mater. Sci.*, 34, pp. 1053–1057, 2011.
11. Tavana A., Akhavan M.: How  $T_c$  can go above 100 K in the YBCO family. *Eur. Phys. J. B*, V. 73, No 1, pp. 79-83, 2010.
12. Topal, U., Akdogan, M.: Further increase of  $T_c$  in Y-Ba-Cu-O superconductors. *J. Supercond. Novel Magn.*, 24, pp. 1815–1820, 2011.
13. Topal, U., Akdogan, M., Ozkan, H.: Electrical and structural properties of  $RE_3Ba_5Cu_8O_{18}$  (RE = Y, Sm and Nd) superconductors. *J. Supercond. Novel Magn.*, 24, pp. 2099–2102, 2011.
14. Udomsamuthirun P., Kruaehong T., Nilkamjon T. and Ratreng S.: The New Superconductors of YBaCuO Materials. *J Supercond Nov Mag*, Volume 23, Number 7, pp. 1377-1380, 2010.

*Rękopis dostarczono dnia 11.03.2013 r.*

## YBaCuO SUPERCONDUCTORS WITH MODIFIED STOICHIOMETRY

Jacek RYMASZEWSKI, Marcin LEBIODA

**ABSTRACT**      *The  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  compound, called also “Y-123”, is one of the most important superconducting materials. Recent literature reports show the possibility of increasing the critical temperature of superconducting compounds based on yttrium. In the case of a compound of the stoichiometry Y-358 the reported value of  $T_c$*



*is over 100 K. The possibility of increasing the critical temperature by simply modification of the technological process, while keeping the other electric and magnetic parameters, creates new perspectives for YBCO applications. This paper presents results of research on electrical and structural properties of bulk samples of Y-358 superconductors. The results confirm the most important feature of the new compound, i.e. the increased value of  $T_c$ .*

**Keywords:** *superconductivity, high- $T_c$  superconductors*

---

**Dr inż. Jacek RYMASZEWSKI** stopień doktora nauk technicznych w zakresie elektrotechniki uzyskał w 2004 roku na Wydziale Elektrotechniki i Elektroniki Politechniki Łódzkiej. Pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Systemów Inżynierii Elektrycznej Politechniki Łódzkiej. Profil działalności naukowej obejmuje nadprzewodnictwo, materiałoznawstwo elektrotechniczne oraz informatykę stosowaną.



**Dr inż. Marcin LEBIODA** stopień doktora nauk technicznych w zakresie elektrotechniki uzyskał w 2005 roku na Wydziale Elektrotechniki i Elektroniki Politechniki Łódzkiej. Pracuje na stanowisku adiunkta w Instytucie Systemów Inżynierii Elektrycznej Politechniki Łódzkiej. Jest autorem i współautorem szeregu prac z zakresu technologii nadprzewodnikowych oraz informatyki stosowanej.

