

Superprevodniki

Superprevodnost

Superprevodnost je leta 1911 prvi opazil Kamerlingh Onnes, ki je utekočinil helij.

Pri vrelišču helija (4,2 K) je upornost živega srebra nemerljivo majhna.

Superprevodnost je stanje, kjer ni električne upornosti.

Ko teče električni tok skozi upornik v normalnem stanju, se zaradi upora del električne energije pretvori v Joulovo toploto:

$$P = R I^2$$

To pomeni velike izgube pri uporabi električne energije.

Superprevodnost

V superprevodnem stanju:

ni električne upornosti,
v notranjosti superprevodnika ni magnetnega polja,
je snov diamagnetna
električni tok teče po površini superprevodnika in ne v njegovi notranjosti.

Snov preide iz superprevodnega v normalno stanje, če
je presežena kritična temperatura,
zunanje magnetno polje preseže kritično vrednost,
je presežena maksimalna gostota električnega toka, ker lastno magnetno
polje prekorači kritično vrednost

Superprevodnost

Glavni vzrok za upornost in pretvarjanje električne energije v toploto je sipanje elektronov na nečistočah. Kinetična energija celokupnega gibanja elektronov se pretvarja v energijo naključnega gibanja posameznega elektrona. Sipanje posameznega elektrona je neodvisno od drugih elektronov.

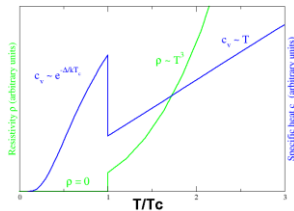
V superprevodnem stanju nastopijo spremembe, ki so jih leta 1957 pojasnili Bardeen, Cooper in Schrieffer (BCS teorija).

Neurejeno, individualno gibanje elektronov v normalnem stanju zamenja koherentno gibanje v superprevodnem stanju. Elektroni se vežejo v pare, poleg elektrostatskih odbojnih sil nastopijo še šibke privlačne sile. Med gibanjem trči elektron v ion v kristalni mreži in se odbije. Na tem mestu se kristalna mreža deformira. Mreža je pozitivno nabita in privlači elektron iz okolice. Videti je, kakor da se prvi in drugi elektron privlačila, vežeta se v Cooperjev par, ker se elektroni pri dovolj nizkih temperaturah gibajo koherentno.

Kritična temperatura (T_c).

Temperaturo prehoda iz normalnega v superprevodno stanje imenujemo kritično temperaturo (T_c).

Pri kritični temperaturi se neurejeno gibanje nosilcev naboja spremeni v koherentno gibanje Cooperjevih parov, ki se gibajo med atomi brez viskoznosti.



Razdelitev superprevodnikov

tip I ali tip II (glede na fazni prehod 1. oz. 2. reda)

klasični (BCS teorija) in neklasični

visokotemperaturni ($T_c > 77$ K) in nizkotemperaturni

glede na snov:

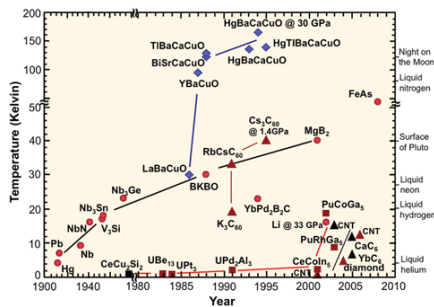
Elementi (T_c [K]) (Hg - 4,15, Pb - 7,19, Al - 1,2, Ti - 0,39, Nb - 9,26, Sn - 3,72

zlitine (Nb-Ti, Ge- Nb, Nb₃Sn)

keramični (YBCO, MgB₂)

organski (fulereni, ogljikove nanocevke)

Zgodovina superprevodnosti



Zgodovina superprevodnosti

Pred letom 1986, ko sta Müller in Bednorz odkrila nov tip superprevodnih materialov, je bila najvišja $T_{kritična}$ 23,3 K izmerjena za niobijeve zlitine.

Prvemu superprevodniku Ba-La-Cu-O s $T_c = 35$ K so sledile nove spojine z višjimi kritičnimi temperaturami.

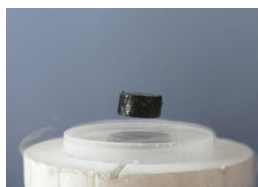
Velik uspeh je bilo odkritje Chuja in sodelavcev: YBa₂Cu₃O₇ s $T_c = 90$ K, ker je kritična temperatura presegla temperaturo vrelišča dušika, to pa je raziskave in delo s superprevodniki bistveno poenostavilo in pocenilo.

Pozneje so sintetizirali številne superprevodne kuprate s kritičnimi temperaturami do 133 K.

Meissnerjev efekt

Kritično temperaturo določimo z merjenjem upornosti med spreminjanjem temperature. Med prehodom iz normalnega v superprevodno stanje pade upornost na nemerljivo majhno vrednost.

Superprevodna snov je diamagnetna.



Uporaba superprevodnikov

- mikroelektronika
 - hitro računalniki, magnetometri, voltmetri, ampermetri
- magnetne aplikacije
 - pospeševalniki, detektorji delcev, magnetna diagnostika (NMR)
- energetika
 - generatorji, shranjevanje energije, električni kabli
- transport
 - vlaki na magnetni blazini

Superprevodni kuprati

Superprevodne kuprate lahko glede na njihove strukturne značilnosti razdelimo:

$\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_8$ (A - Ca, Sr, Ba); $T_c \sim 40$ K,

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; $T_c \sim 90$ K (sprememba Ln na T_c praktično ne vpliva),

$\text{Bi}_2(\text{Ca,Sr})_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$; T_c do 110 K,

$\text{Tl}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$; T_c do 125 K,

$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{LnCu}_3\text{O}_8$; $T_c \sim 70$ K,

$\text{HgCa}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$; za n od 1 do 4 variira T_c od 95 do 138 K.

Superprevodni kuprati

formula	oznaka	T_c (K)	št. CuO _x enot	kristalna struktura
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	123	92	2	ortorombska
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Bi-2201	20	1	tetragonalna
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212 ^a	85	2	tetragonalna
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	Bi-2223 ^b	110	3	tetragonalna
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	Tl-2201	80	1	tetragonalna
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tl-2212	108	2	tetragonalna
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$	Tl-2223	125	3	tetragonalna
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$	Tl-1234	122	4	tetragonalna
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	Hg-1201	94	1	tetragonalna
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	Hg-1212	128	2	tetragonalna
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	Hg-1223	134	3	tetragonalna

a - enostavna sinteza, b - potrebno je dolgo (1 teden) sintranje pri 870°C

Struktura 123 superprevodnika

Pri vajah bomo sintetizirali spojino $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, spojino 123.

Spojina ima defektno perovskitno strukturo, ker vsebuje manj kisikovih atomov kakor spojine ABO_3 s pravilno perovskitno strukturo.

V spojini 123 zavzemajo položaje *A* itrijevi in barijevi atomi, položaje *B* pa bakrovi atomi.

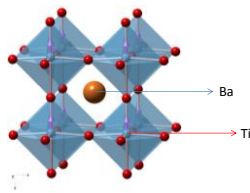
Pojav superprevodnosti je odvisen od strukture spojine, oz. od števila kisikov ($7-x$) v spojini $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$:

- $0,6 \leq x \leq 0,8$ tetragonalna faza, ki ni superprevodna, enote CuO_4 , povezane v verige, niso navzoče v strukturi,
- $0,2 < x < 0,6$ ortorombska faza, superprevodna, $T_c = 55-77 \text{ K}$,
- $0 \leq x \leq 0,2$ ortorombska faza, superprevodna, $T_c = 90 \text{ K}$.

Oksidacijsko število bakra je odvisno od vrednosti x v $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: če je $x = 0,5$, je oksidacijsko število bakra +2, pri $x = 0$ pa je oksidacijsko število bakra +2,33.

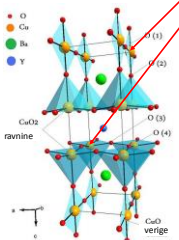
Perovskitna struktura BaTiO_3

Perovskiti kristalizirajo v kubičnem, tetragonalnem ali ortorombskem sistemu.



Struktura 123 superprevodnika

$a = 3.82$, $b = 3.89$, and $c = 11.68 \text{ \AA}$



V spojini $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sta dve vrsti bakrovih atomov: povezani prek kisikovih atomov v verige (CuO) - povezani prek kisikovih atomov v plasti (CuO_2)

Navzočnost teh enot naj bi bila pomembna za prehod v superprevodno stanje.

V spojini $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ni CuO verig, ni $\text{O}(1)$, tetragonalna struktura, spojina ni superprevodna.

V spojini $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ je vgrajenega manj kisika kakor v spojini $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in več kakor v spojini $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$, delno zasedena mesta $\text{O}(1)$.

Plasti (CuO_2) so značilne tudi za druge superprevodne kuprate.

Sinteza 123 superprevodne spojine

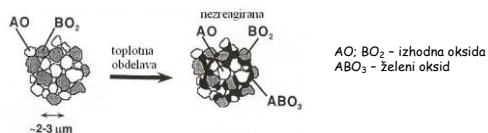
Za uspešno sintezo je nujno:

ustrezno stehiometrično razmerje izhodnih spojin
 uporaba amorfnih izhodnih spojin (npr. CuO iz $\text{Cu}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
 majhni delci izhodnih spojin (dosežemo s trenjem)
 homogena izhodna zmes
 ponavljanje postopka drobljenje, sintranje
 izbira ustrezne temperature sintranja
 vezava kisika v spojino med postopnim ohlajanjem za optimalno stehiometrijo 123 superprevodnika
 vsebnost kisika je pri temperaturah nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ nižja, ker poteka reakcija:



Med ohlajanjem se množina kisika postopoma zvišuje, zato mora ohlajanje potekati počasi, v temperaturnem intervalu med 400 in $450\text{ }^\circ\text{C}$, da se veže kisik:
 $2 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Potek reakcije v trdnem agregatnem stanju



- začetni material: kovinski oksidi, karbonati ali druge ustrezne soli
 - mletje v krogličnih mlinih, da je velikost delcev čim manjša ($1-10\text{ }\mu\text{m}$)
 - toplotna obdelava pri visoki T , ki omogoči interdifuzijo ionov
 - cikle mletja in žarjenja je potrebno večkrat ponoviti, saj se reakcija zaradi vedno daljše difuzijske poti odvija vse bolj počasi
- Slabosti postopka:
- prisotnost večfaznega sistema (nastanek neželenih faz npr. A_2BO_4 , AB_2O_5 ; preostanek reaktantov)
 - široka porazdelitev po velikosti in obliki delcev
 - nestehiometričnost zaradi izparevanja reaktantov
 - onesnaženje vzorca med mletjem

Sintranje

Sintranje je metoda pri kateri praškaste snovi segrevamo pod temperaturo tališča, da se delci sprimejo. Med sintranjem atomi difundirajo skozi mikrostrukturo iz področja z višjo na področje z nižjo koncentracijo.

Včasih poteka sintranje pri višjem tlaku.

Sintranje se uporablja v proizvodnji keramike in v metalurgiji.

Med sintranjem se poveča gostota snovi, snov se „skrči“, zmanjša se poroznost.



Sintranje

stik med delci

začetno stanje

vmesno stanje

končno stanje

Prostornina por se med sintranjem zmanjša, namesto por nastanejo meje med zrnji, nekaj po še ostane.

stik med delci

začetno stanje

vmesno stanje

končno stanje

Delci se povežejo, zraste „ vrat.“
Število delcev se zmanjša, zrna so večja.

Rezultati sintranja pod mikroskopom

Figure 3.3 Scanning electron micrograph of spherical particles during sintering. The non-sintered bulk material was sintered at 1000°C for 1 h in vacuum. At a high magnification the grain boundary growth is apparent in the neck.

Initial Intermediate
50 µm
Final Fracture
5 µm

Figure 3.4 Micrographs of tungsten powder during solid state sintering, showing the sintering stages: initial, intermediate, and final. A fracture surface after sintering is shown. Spherical pores on the grain boundaries, a condition that is desirable for continued sintering.

Vrstični elektronski mikroskop pokaže združevanje delcev.

Karakterizacija - oksidacijsko število bakra v 123 superprevodniku

Jodometrična titracija sintetiziranega superprevodnika

reakcija 1 $Cu^{2+} + 3 I^- \rightarrow CuI + I_2$

reakcija 2 $2 Cu^{2+} + 4 I^- \rightarrow 2 CuI + I_2$

reakcija 3 $I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$

V superprevodnem vzorcu sta Cu^{2+} in Cu^{3+}
Po redukciji z jodidom nastaneta Cu^+ (belkasta oborina CuI) in jod.

Množino sproščenega joda določimo med titracijo raztopine z raztopino $Na_2S_2O_3$.

Karakterizacija - oksidacijsko število bakra v 123 superprevodniku

Vsak vzorec titriramo dvakrat.

Prvič dodamo KI vzorcu, ki vsebuje baker v dveh oblikah: Cu^{2+} in Cu^{3+} , potekata reakciji 1 in 2.

Pred drugo titracijo najprej s segrevanjem v kisli raztopini reduciramo Cu^{3+} do Cu^{2+} in šele potem dodamo kalijev jodid, zato poteka samo reakcija 2.

Zračno oksidacijo jodidnega iona preprečimo tako, da titriramo v argonu.

V obeh primerih sledi titracija sproščenega joda z raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (reakcija 3).

Karakterizacija - oksidacijsko število bakra v 123 superprevodniku

Izračun $n(\text{Cu}^{3+})/n(\text{Cu}_{\text{cel}})$

reakcija 3 $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 n(\text{I}_2)$ (1)

prva titracija: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 n(\text{Cu}^{3+}) + n(\text{Cu}^{2+})$ (2)

druga titracija: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Cu}_{\text{cel}}) = n(\text{Cu}^{3+}) + n(\text{Cu}^{2+})$ (3)

Če odštejemo enačbo 3 od enačbe 2, dobimo:

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Cu}^{3+}) \quad (4)$$

Iz razmerja enačb 3 in 4 izračunamo delež Cu^{3+} , če bi za obe titraciji zatehtali enako vzorca:

$$\frac{n(\text{Cu}^{3+})}{n(\text{Cu}_{\text{cel}})} = \frac{n_1(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - n_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{n_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = \frac{(V_1 - V_2)c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{V_2c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \quad (5)$$

Karakterizacija - oksidacijsko število bakra v 123 superprevodniku

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ je enaka pri obeh titracijah, ne potrebujemo točne $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

Če sta masi vzorca za prvo (m_1) in drugo (m_2) titracijo različni, je splošna enačba za izračun deleža Cu^{3+} v vzorcu:

$$\frac{n(\text{Cu}^{3+})}{n(\text{Cu}_{\text{cel}})} = \frac{m_1}{m_2} \frac{V_1 - V_2}{V_2}$$

Karakterizacija - oksidacijsko število bakra v 123 superprevodniku

Prva titracija:

odtehamo vzorec (približno 50 mg), ga dobro stremo in skupaj z magnetnim telescem damo v erlenmajerico, ki jo zapremo s posebnim zamaškom. Potem začnemo uvajati argon.

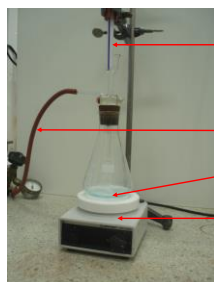
Z lijem dodamo 14 mL 1 M raztopine KI, 14 mL 0,7 M raztopine HCl in malo indikatorja škrobovice. Med redukcijo Cu^{2+} in Cu^{3+} se sprosti jod, ki ga titriramo z raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ med mešanjem na magnetnem mešalu. V ekvivalentni točki se raztopina razbarva.

Druga titracija:

odtehamo približno 70 mg vzorca, dodamo 10 mL 1 M raztopine HCl in segrejemo do vrenja, da se Cu^{3+} reducira v Cu^{2+} . Potem v toku argona dodamo 20 mL 0,7 M raztopine KI in škrobovico kot indikator.

Množino sproščenega joda določimo po titraciji z raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Titracija superprevodnika



bireta z raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

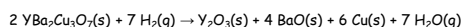
pretok Ar

raztopina spojine 123 v HCl

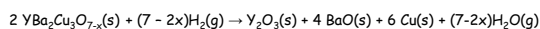
med titracijo raztopino mešamo

Redukcija v termoanalizatorju

V toku plinske zmesi Ar/H_2 potече redukcija:



$$\Delta m = \frac{7M(\text{O})}{2M(123)} = \frac{7 \cdot 16}{2 \cdot 666} = 0,084$$



$$\Delta m = \frac{(7 - 2x)M(\text{O})}{2(M(\text{YBa}_2\text{Cu}_3) + 2(7 - x)M(\text{O}))}$$
