

Úloha 1. Příprava YBCO supravodiče

Prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

RNDr. Jiří Löbl, Ph.D.

Mgr. Helena Řehulková

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

1.1 Úvod

Objev supravodivosti v roce 1911 přinesl ve vědě do té doby neočekávaný fenomén. Záhadný pokles elektrického odporu některých látek vyvolal spoustu otázek, částečných odpovědí a různých nadějí. Po dlouhé době výzkumu se začalo ale zdát, že je tento jev prakticky nevyužitelný, neboť se omezuje pouze na některé kovy při teplotě blízké absolutní nule. Po mnoha letech od objevu supravodivosti však bylo dosaženo další důležité mety: supravodivosti při teplotě varu kapalného dusíku (77 K).

Překvapivost tohoto objevu spočívá také ve skutečnosti, že sloučenina, u níž tohoto jevu bylo dosaženo, není látka s přesnou stechiometrií. Navíc je její příprava poměrně jednoduchá a nenáročná na přesné dodržování podmínek pro přípravu. Je tedy možné tento postup zavést jako cvičení do laboratoří materiálové chemie, kdy si student osvojí některé obecné postupy spojené s přípravou supravodiče a v závěru uvidí názornou demonstraci typického projevu supravodiče, tzv. Meissnerova efektu.

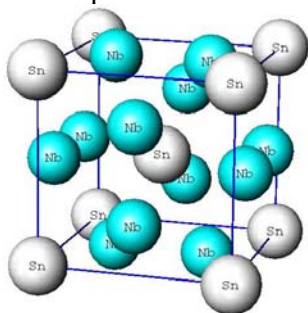
1.2 Stručná historie vývoje v oboru supravodivosti

Supravodiče jsou materiály, jejichž elektrický odpor při dosažení dostatečně nízké teploty klesá k nule narozdíl od klasických vodičů, jejichž odpor s klesající teplotou také klesá, ale stále je nenulový i při nejnižších teplotách. Předpokladem pro objev supravodivosti bylo však dosažení velmi nízkých teplot. Vše začalo snahou Heike Kamerlingha Onnese, holandského fyzika, zkapalnit helium. Poprvé byl úspěšný 10. července 1908. Přesto, že to byl sám o sobě velký pokrok, Onnes se nezastavil ve svých pokusech a pokračoval ve studiu jevů spojených s velmi nízkými teplotami. V roce 1911, při měření elektrického odporu rtuti chlazené kapalným heliem (tedy o teplotě přibližně 4,2 K), zpozoroval náhlý pokles hodnoty elektrického odporu na prakticky nulovou hodnotu. Kamerlingh Onnes k tomu řekl: „Rtut' přešla do nového stavu, který lze díky svým výjimečným elektrickým vlastnostem nazývat *supravodivým*.“ Tuto vlastnost některých látek nazval *supravodivost*. Látky vykazující supravodivé vlastnosti tedy nazýváme *supravodiče*.

Zanedlouho po tomto objevu byl v roce 1913 Heike Kamerlingh Onnes oceněn Nobelovou cenou za fyziku za jeho „výzkum vlastností hmoty při nízkých teplotách“. Postupem času byla supravodivost objevena u mnoha jiných látek (např. hliník při 1,14 K, cín při 3,69 K, olovo při 7,26 K); překvapivě některé typicky vodivé prvky (Cu, Au) tuto vlastnost nevykazují. Přehled prvků dosahujících supravodivosti do 10 K je na obrázku 1. Rok 1933 přinesl další významný objev v oblasti supravodičů. Walther Meissner a Robert Ochsenfeld zjistili, že supravodiče vytlačují magnetické pole ze svého objemu a chovají se jako dokonalé

diamagnetikum. Tento jev, nazývaný *Meissnerův efekt*, způsobuje levitaci magnetu nad supravodičem (a naopak).

Další vývoj probíhal ve znamení objevování jiných látek vykazujících supravodivost a ve zvyšování teploty, při níž je možno dosáhnout supravodivosti. V roce 1941 byla objevena supravodivost u NbN při teplotě 16 K, v roce 1953 u sloučeniny V₃Si při teplotě 17,5 K. U Nb₃Sn byly zjištěny supravodivé vlastnosti v roce 1954. Tento materiál vykazuje kritickou teplotu 18,3 K a zůstává supravodičem až do 30 T. Jeho struktura je uvedena níže:



Z hlediska technologického byla významná konstrukce prvního komerčně dostupného supravodivého drátu v roce 1962 firmou Westinghouse tvořeného slitinou niobu a titanu. V roce 1973 objevený Nb₃Ge byl až do roku 1986 supravodičem s nejvyšší T_c 23 K.

1H																	2He
3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
55Cs	56Ba	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	
87Fr	88Ra	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr	

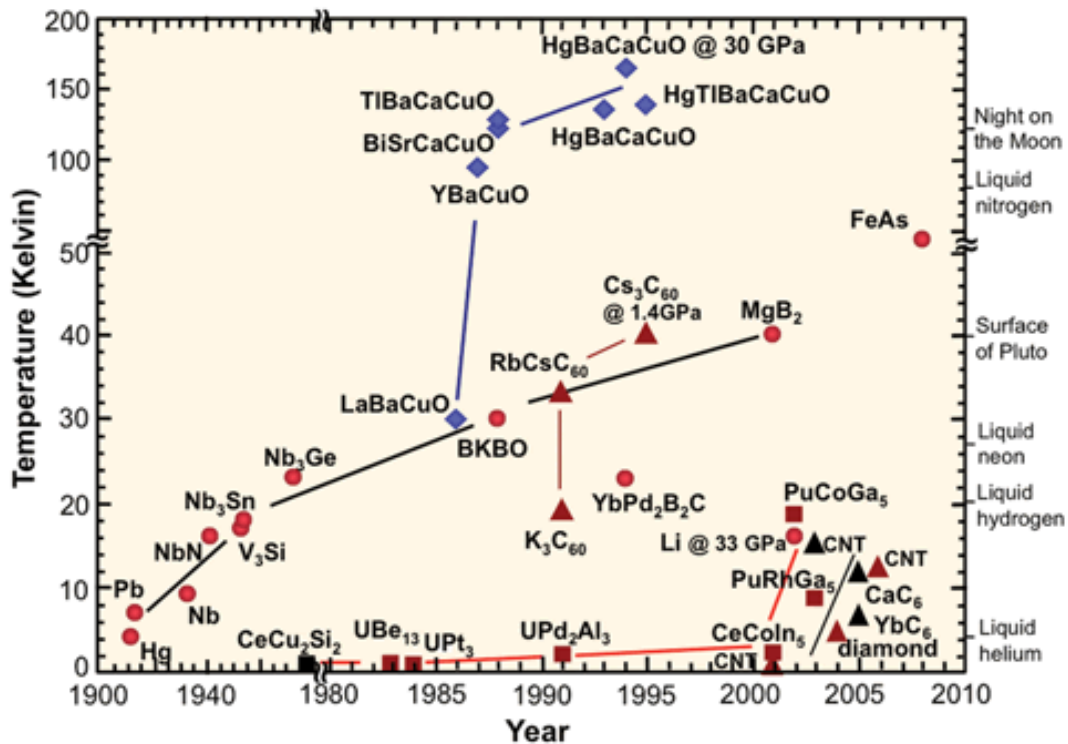
Obr. 1 Prvky s kritickou teplotou pod 10 K.

Supravodivost nebyla jen kouzelnou vlastností některých látek, ale představovala též těžký oříšek pro teoretické fyziky zabývající se strukturou mikrosvěta. Uspokojivý teoretický model podali teprve v roce 1957 američtí vědci John Bardeen, Leon Cooper a Robert Schrieffer z univerzity v Illinois. Jejich teorie se nazývá zkráceně *BCS teorie* podle počátečních písmen jejich příjmení a v roce 1972 za ni společně obdrželi Nobelovu cenu.

Nadále však ještě byly experimenty se supravodiči drahé a komplikované, především kvůli nutnosti chlazení kapalným heliem. Dalším impulsem k dosažení vyšší kritické teploty (=

teplota, při níž se látka stává supravodivou) byl objev keramického materiálu složeného z lanthanu, barya, mědi a kyslíku. Stalo se tak ve firmě IBM v roce 1986 a hlavní zásluhu na to měli Alex Müller a George Bednorz. Tato látka dosahuje supravodivosti již při 35 K. O rok později došlo ještě k významnějšímu pokroku. Vědci na univerzitách v Houstonu a v Huntsville nahradili v předchozí sloučenině lanthan yttriem a dosáhli supravodivosti dokonce při 93 K. Tento fakt posunul supravodivost nad teplotu varu kapalného dusíku, což znamenalo další impuls do vývoje v oblasti supravodivosti.

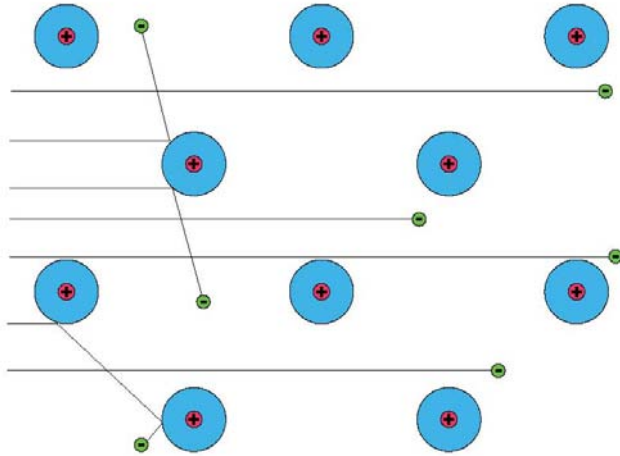
V roce 1988 se pak Allenu Hermannovi na univerzitě ve státě Arkansas podařilo vyrobit sloučeninu obsahující vápník a thallium s kritickou teplotou 120 K. Krátce na to byla v laboratořích IBM a AT&T Bell Labs objevena sloučenina s kritickou teplotou 125 K. Syntéza sloučeniny $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ v Curychu pak dosáhla rekordu 133 K. V roce 2001 byla zjištěna supravodivost u dávno známého diboridu hořečnatého (MgB_2) s T_c kolem 39 K. Další vývoj supravodivých materiálů zobrazuje obrázek níže:



1.3 Základní vlastnosti supravodičů

Jako *supravodič* se obvykle označuje látka, která po ochlazení na určitou teplotu (*kritická teplota*, T_c) má schopnost vést elektrický proud bez ztráty energie. To v praxi znamená, že taková látka nevykazuje žádný odpor, což má celou řadu důsledků. V klasickém elektrickém vodiči (např. měď, železo, hliník) je elektrický proud způsoben putováním jednotlivých valenčních elektronů v krystalové mřížce kovu od jednoho atomu k druhému. Tyto elektrony nejsou poutány pevně k jednotlivým atomům, neboť jsou součástí molekulových orbitalů krystalu – tzv. pásů, v nichž se relativně volně pohybují. Poněvadž krystalová mřížka vibruje, občas se stane, že putující elektron do ní narazí a tak se zbrzdí jeho pohyb. To se projevuje jako elektrický

odpor. Se vzrůstající teplotou odpor vodiče roste, neboť krystalová mřížka více vibruje a elektrony častěji naráží a ztrácí energii, která jim byla předána působením vnějšího elektrického pole.



Obr. 2 Elektrony proudící v krystalové mřížce klasického vodiče.

Ze stejného důvodu se snižující teplotou odpor elektrického vodiče klesá, neboť krystalová mřížka je pravidelnější a mnohem méně mění svůj tvar. Na začátku dvacátého století se vedly diskuse, zda odpor elektrického vodiče při dosažení absolutní nuly klesne na nulu nebo zůstane na nějaké nízké, ale nenulové hodnotě. Po objevu supravodivosti se ukázalo, že některé látky si zachovávají odpor i při teplotách blízkých absolutní nule. Jiné vykazují náhle nulový odpor po dosažení kritické teploty. Tyto látky nazýváme supravodiče. Z toho plyne, že supravodiče přechází do jiného stavu a elektrický proud zde prochází jinak, než je to známo u klasických vodičů.

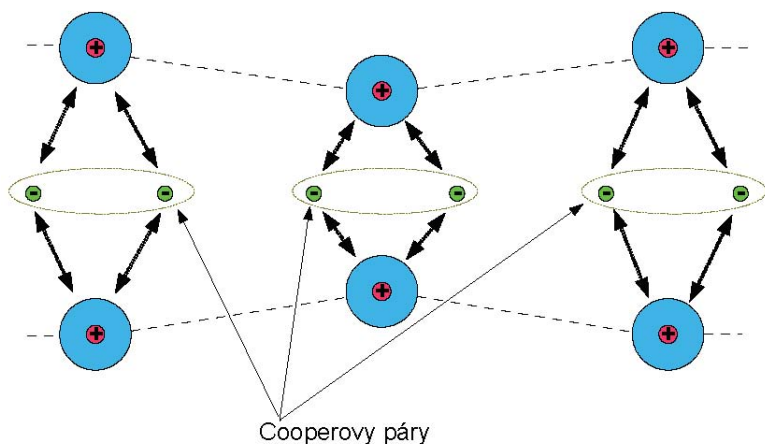
V supravodiči rovněž platí, že krystalová mřížka vibruje a se snižující se teplotou vibruje méně. Ovšem pohyb elektronů je jiný a jeho hlavním rozdílem je, že při něm nedochází ke srážkám elektronů s atomy krystalové mřížky. Ovšem proč tomu tak je a jak to vypadá podrobněji dlouhé roky nikdo nedovedl zodpovědět.

1.4 Teoretický popis supravodivosti

V roce 1957 podali pánové John Bardeen, Leon Cooper a John Schrieffer ve své *Teorii supravodivosti* vysvětlení tohoto jevu. Základem této tzv. *BCS teorie* je na první pohled nelogická skutečnost: elektrony se navzájem přitahují a tvoří tzv. *Cooperovy páry*. Tato vazba je způsobena vzájemnou interakcí elektronů s pozitivními ionty krystalové mřížky. Podle BCS teorie se při průchodu elektronu mezi pozitivními ionty krystalu tato mřížka zdeformuje, což způsobí emisi tzv. *fononu*, které vlastně představují vlnění, jímž se děje interakce elektronu s krystalovou mřížkou. Emise fononů spolu s přiblíženými ionty krystalu vytvoří okolo elektronu pozitivně nabitou oblast, do které je vtáhnut další elektron. Mezi tímto druhým elektronem a krystalovou mřížkou proběhne opět interakce prostřednictvím fononů a tudíž zprostředkovaně probíhá interakce mezi oběma elektrony (viz obrázek 3). Tyto elektrony jsou během průchodu supravodičem koherentní, tj. jejich spiny jsou spárovány a společný moment této dvojice není ovlivněn rozptylem energie elektronů o krystalovou mřížku supravodiče. Tímto způsobem nedochází ke ztrátě energie elektronů, a proto je odpor supravodiče nulový. Cooperovy páry

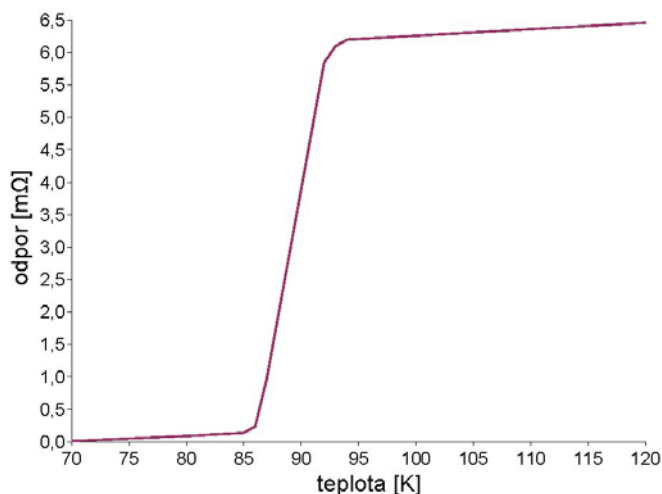
jednou vytvořené netrvají navždy a v průběhu času se rozpadají a vznikají opět nové. Poněvadž však elektrony jsou ve skutečnosti navzájem nerozlišitelné částice, můžeme je pro jednoduchost uvažovat jako spárované trvale.

Zjednodušeně lze na celou situaci pohlížet následujícím způsobem. Cooperovy páry jsou jako dvouatomové molekuly, které disociují v momentě, kdy je k dispozici dostatek energie pro zánik vazby. Kritická teplota T_c je obrazem disociační energie nutné pro zánik vazby dvouatomové molekuly. Je-li teplota supravodiče větší než kritická teplota, pak velká většina Cooperových párů zanikne a supravodič se chová jako klasický vodič



Obr. 3 Elektrony proudící v krystalové mřížce supravodiče.

s charakteristickou nenulovou hodnotou elektrického odporu. Přechod ze supravodivého stavu do běžného stavu je s růstem teploty poměrně náhlý, jak lze pozorovat na obrázku 4.



Obr. 4 Typická závislost odporu supravodiče na jeho teplotě (zde uvedeno pro sloučeninu $YBa_2Cu_3O_7$).

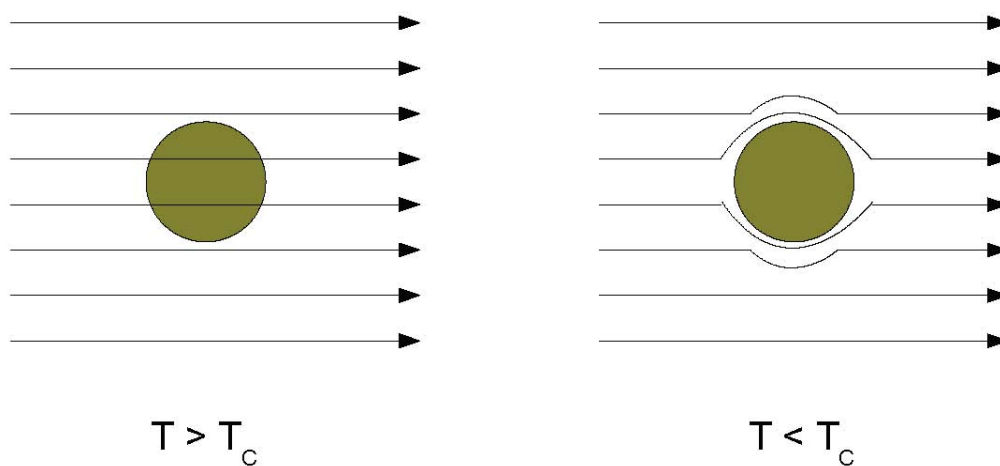
1.5 Kritická proudová hustota

Při průchodu elektrického proudu supravodičem nedochází téměř k žádným ztrátám energie, a tedy relativně tenké supravodiče mohou přenášet velké proudy. Zvyšovat hodnotu

elektrického proudu v supravodiči však nelze donekonečna a od jisté hodnoty přechází supravodič zpět do normálního stavu, kdy se chová jako klasický vodič, i když je teplota pod hodnotou T_c . Tato hodnota proudu (na jednotku plochy průřezu supravodiče) se nazývá *kritická proudová hustota* a značí se J_c . Hodnota J_c závisí na teplotě: čím více je supravodič ochlazený pod hodnotou T_c , tím větší hodnoty nabývá J_c . Pro praktické účely je zapotřebí, aby hodnota J_c přesahovala hodnotu 1000 A / mm^2 .

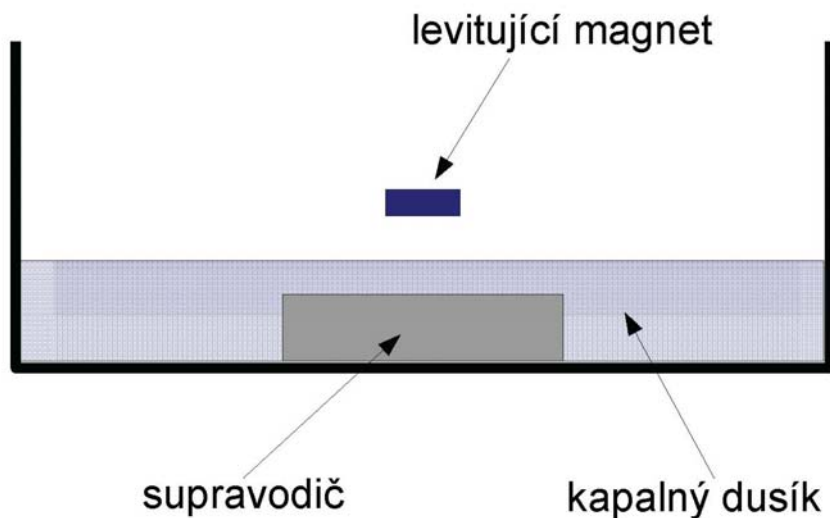
1.6 Meissnerův efekt

Působení vnějšího magnetického pole na supravodič také nezůstává bez odezvy. V první chvíli magnetické pole indukuje v supravodiči elektrický proud, který zpětně vytváří magnetické pole působící opačným směrem proti vnějšímu magnetickému poli. Důsledkem toho je skutečnost, že magnetické pole neprochází objemem supravodiče, ale obtéká jej. Supravodič se tedy chová jako perfektní diamagnetikum.



Obr. 5 Působení magnetického pole na supravodič.

Vytlačování magnetického pole z objemu supravodiče se nazývá *Meissnerův efekt*. Tuto skutečnost lze názorně demonstrovat položením lehkého magnetu nad supravodivý materiál ochlazený pod jeho kritickou teplotu. Magnet začne nad supravodivým materiálem levitovat, neboť indukovaný proud v supravodiči způsobí vznik magnetického pole, které nadnáší odpuzovaný magnet.



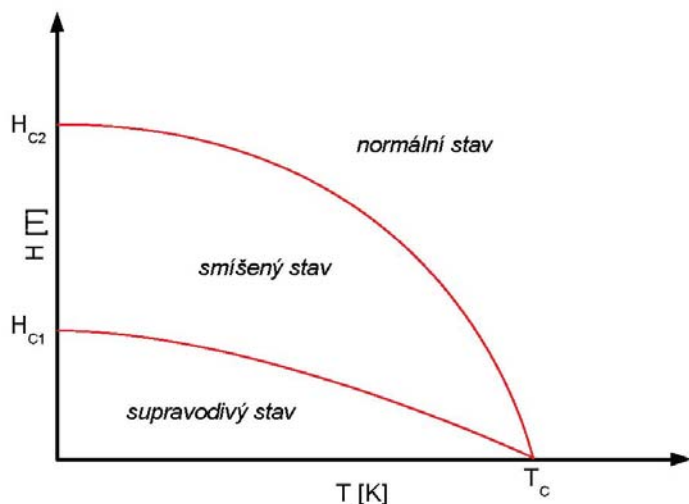
Obr. 6 Levitace magnetu nad supravodičem.

1.7 Kritické magnetické pole

Při zvýšení intenzity vnějšího magnetického pole nad hodnotu tzv. *kritického magnetického pole* H_c supravodič opět přechází do normálního stavu. Obrázek 7 ukazuje mimo jiné závislost kritického magnetického pole na termodynamické teplotě. Opět platí, že čím více je supravodič ochlazený pod hodnotou T_c , tím větší je hodnota H_c .

1.8 Supravodiče typu I a typu II

Na obrázku 7 jsou také znázorněny dvě hodnoty H_c : nižší H_{c1} a vyšší H_{c2} . Jsou-li obě hodnoty stejné, tj. $H_{c1} = H_{c2}$, mluvíme o *supravodiči typu I* a jsou-li různé, tj. $H_{c1} < H_{c2}$, jedná se o *supravodič typu II*. Příkladem supravodičů typu I jsou velmi čisté vzorky olova, rtuti a cínu, příkladem supravodičů typu II jsou vysokoteplotní keramické supravodiče $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) a $Bi_2CaSr_2Cu_2O_9$. Chování supravodiče typu I je znázorněno na obrázku 8. Se zvyšující se hodnotou

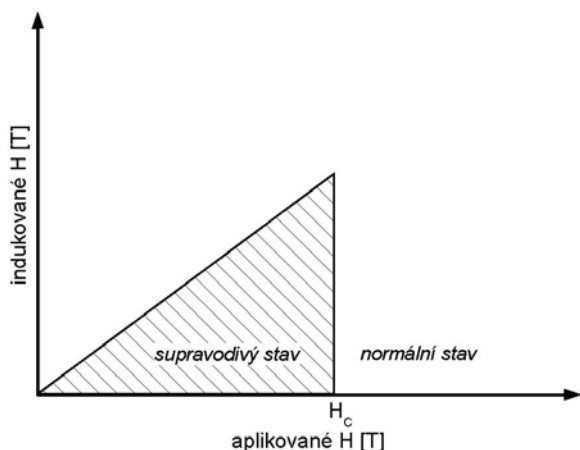


Obr. 7 Závislost kritického magnetického pole H_c na termodynamické teplotě T_c .

vnějšího magnetického pole roste přímou úměrou i hodnota magnetického pole indukovaného v supravodiči. Při dosažení hodnoty kritického magnetického pole H_c náhle přejde supravodič do normálního stavu a hodnota indukovaného magnetického pole rychle klesne.

Supravodiče typu I jsou obvykle velmi čisté kovy a jejich H_c je obvykle velmi nízká pro praktické využití. Supravodič s nejvyšší hodnotou H_c je čisté olovo ($H_c = 0,08$ T). Supravodiče typu II vykazují podstatně odlišný způsob chování, jež je zachycen na obrázku 9. Při dosažení hodnoty H_{c1} začne indukované magnetické pole pozvolna klesat a siločáry vnějšího magnetického pole začnou postupně pronikat do objemu supravodiče. Stav supravodiče při hodnotě vnějšího magnetického pole mezi hodnotami H_{c1} a H_{c2} se nazývá *smíšený stav*. Je to stav, kdy část materiálu je v normálním stavu a část v supravodivém. YBCO supravodiče mají hodnotu H_{c2} okolo 100 T.

Supravodiče typu II vysvětlují chování magnetu při prezentaci Meissnerova efektu. Pokud se pro prezentaci použije supravodič typu I, magnet hned sklouzne ve směru siločar a spadne mimo. V případě použití supravodiče typu II zůstane magnet „viset ve vzduchu“ nad supravodičem a nesklouzne. Důvodem je to, že intenzita magnetického pole samarium-kobaltového magnetu je přibližně 0,06 T a hodnota H_{c1} YBCO supravodiče je menší než 0,02 T a proto část magnetických siločar magnetu pronikne do okrajů supravodiče a zde se „přichytí“.

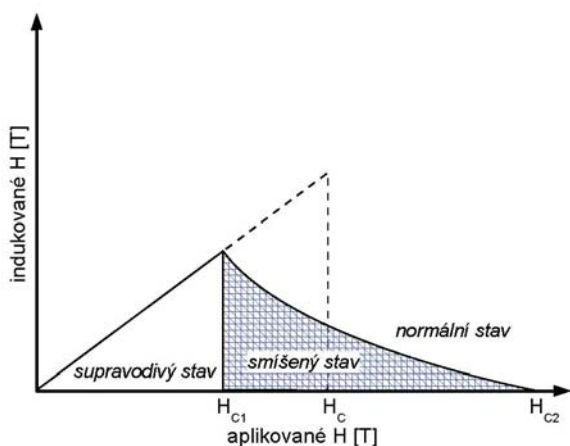


Obr. 8 Chování supravodiče typu I při zvyšování intenzity vnějšího magnetického pole.

Supravodivý stav je tedy definován třemi důležitými faktory: kritickou teplotou T_c , kritickou proudovou hustotou J_c a kritickým magnetickým polem H_c . Aby supravodič zůstal v supravodivém stavu, musí všechny tři parametry zůstat pod kritickou hodnotou, která je závislá na druhu použitého materiálu. Situaci zachycuje fázový diagram na obrázku 10. Největší hodnoty pro J_c a H_c dosahuje supravodič při teplotě 0 K, zatímco největší hodnoty T_c lze dosáhnout při nulové hodnotě parametru J_c a H_c . Diagram na obrázku 10 tedy zachycuje kritickou plochu, pod níž je látka v supravodivém stavu a nad ní v normálním stavu.

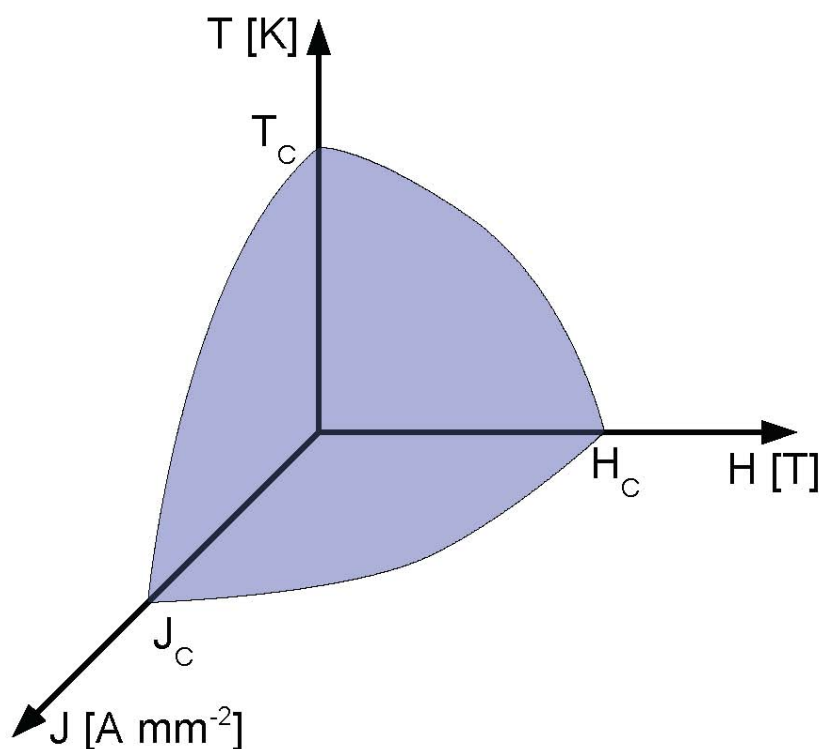
Pro praktické užití jsou vhodné ty supravodiče, které snesou velké hodnoty elektrického proudu a vnějšího magnetického pole bez toho, aby přešly zpět do normálního stavu. Hodnoty parametrů J_c a H_c závisí na jiných dvou důležitých parametrech: hloubka průniku a koherenční délka.

Hloubka průniku je charakteristická délka, na níž přestane působit vnější magnetické pole vlivem povrchových proudů v supravodiči.



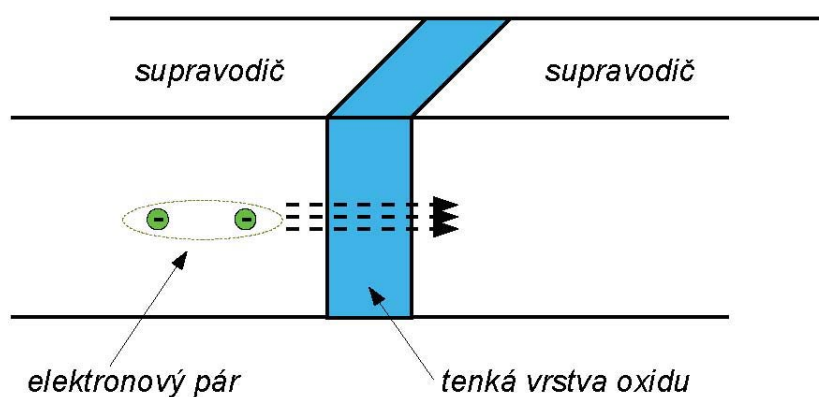
Obr. 9 Chování supravodiče typu II při zvyšování intenzity vnějšího magnetického pole.

Koherenční délka je pak nejkratší vzdálenost, na níž může vzniknout supravodivost. Poměr hloubky průniku a koherenční délky se pak nazývá *Ginzburg-Landaův parametr*. Je-li hodnota tohoto parametru větší než 0,7, není již z energetického hlediska výhodné úplné vyloučení magnetického pole z objemu supravodiče. Magnetické pole pak proniká do supravodiče skrz tzv. jádra, nazývaná též *víry*. Elektrické proudy probíhající okolo normálních jader generují magnetická pole směřující rovnoběžně s aplikovaným magnetickým polem. Tato magnetická „mikropole“ se navzájem odpuzují a spoluvytváří uspořádané pole zvané *proudový svaz*. Takto vzniklý smíšený stav má za důsledek zachování supravodivosti mezi H_{C1} a H_{C2} (viz obrázek 7). Zde je velmi důležitá skutečnost, že víry se nesmí pohybovat při působení vnějšího magnetického pole, pokud má supravodičem procházet velký elektrický proud. Začnou-li se víry pohybovat, supravodič bude vykazovat elektrickému proudu odpor a přestane být supravodivý. Pohyb vírů se obvykle zastavuje v místech krystalových defektů, jako jsou např. inkluze, nečistoty a okraje krystalů. Proto se někdy úmyslně do supravodivého materiálu přidávají nečistoty nebo se krystalové defekty indukují radiačním působením. Supravodič pak vykazuje supravodivost při vyšších hodnotách elektrického proudu. Supravodiče vykazují zajímavé vlastnosti i na mikroskopické úrovni. Příkladem toho je tunelování elektronu v supravodiči.



Obr. 10 Fázový diagram supravodiče pro parametry T_C , J_C a H_C .

Tunelování je proces, který probíhá díky vlnovému charakteru elektronu. Jedná se o průchod elektronu přes potenciálovou bariéru i přesto, že k tomu nemá (dle zákonů klasické fyziky) dostatečné množství energie. Tunelování páru elektronů mezi dvěma supravodiči oddělenými tenkou vrstvou izolačního materiálu objevil poprvé Brian Josephson v roce 1962. Zjistil, že dvěma supravodiči oddělenými tenkou vrstvou izolantu (např. vrstva oxidu o tloušťce 0,1–0,2 nm) prochází elektronové páry bez odporu. Tento jev je znám jako *Josephsonův efekt* a je pravým protikladem situace známé u běžných vodičů, kde je pro průchod elektrického proudu zapotřebí potenciálového rozdílu. *Josephsonova spojka* se pak nazývá uspořádání dvou supravodičů oddělených tenkou vrstvou izolantu. Pro Josephsonovu spojku konkrétního složení a geometrie existuje hodnota kritické proudové hustoty. Pokud je hodnota elektrického proudu v Josephsonově spojnici nižší než kritická proudová hodnota, nevzniká elektrický odpor, a tudíž se nemění hladina elektrického potenciálu na obou stranách izolační vrstvy (zůstávají stejné). Je-li vedle Josephsonovy spojky umístěn drát, v němž prochází elektrický proud, magnetické pole vzniklé průchodem elektrického proudu v tomto drátu ovlivní Josephsonovu spojku a sníží hodnotu její kritické proudové hustoty pod hodnotu právě procházejícího proudu v ní. Tím vznikne v Josephsonově spojnici odpor, jež způsobí změnu potenciálu na stranách izolační vrstvy. Tento jev je možné využít pro superrychlé přepínače v mikroelektronice, neboť takto vytvořený přepínač je asi 10x rychlejší než klasické přepínací obvody.



Obr. 11 Josephsonův efekt

1.9 Využití supravodičů v praxi

Již v současné době, kdy je největší dosažená kritická teplota T_c stále poměrně nízká, mají supravodiče hojně uplatnění. Je to především v oblastech, kde je zapotřebí intenzivního magnetického pole. Principem je obvykle supravodivý drát ve formě uzavřeného elektrického obvodu, v němž bez nutnosti dodávání elektrické energie zvnějšku obíhá intenzivní elektrický proud. Obvykle se jedná o slitinu niobu a nějakého jiného kovu (např. Nb_3Ge , $T_c = 23,2$ K) chlazenou kapalným heliem, jež je dále z úsporných důvodů chlazenou kapalným dusíkem. V medicíně to je především metoda MRI (Magnetic Resonance Imaging) používaná jako diagnostický nástroj. Dále je to metoda NMR (Nuclear Magnetic Resonance) – důležitý nástroj pro určování struktury chemických sloučenin a pro mnohé jiné studie. V poslední době se začíná v oblasti hmotnostní spektrometrie uplatňovat analyzátor FT-ICR (Fourier Transform–Ion

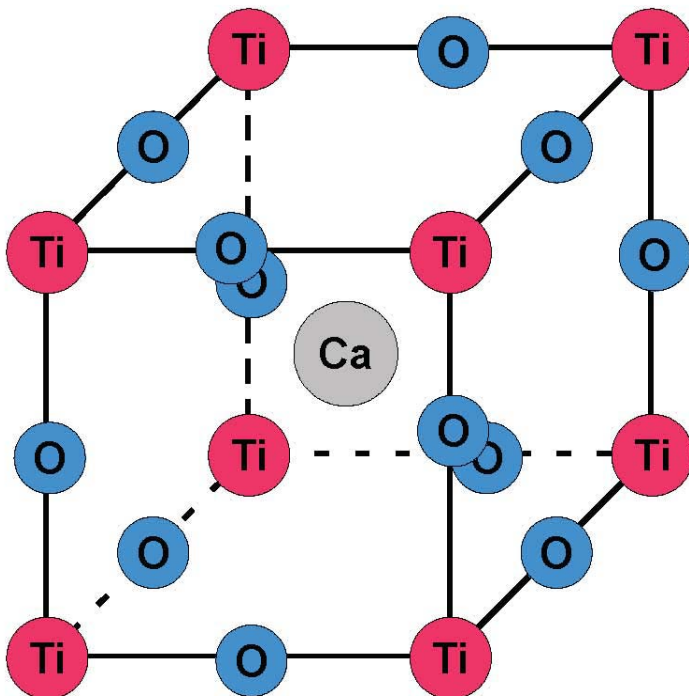
Cyclotron Resonance) vyznačující se vysokou přesností měření. Dalším uplatněním je užití supravodičů v urychlovačích pro studium mikrosvěta a objasnění zákonů v nich panujících.

Dnes brání dalšímu užití dva základní fakty: nízká kritická teplota a možnost výroby supravodivých keramických sloučenin ve formě drátů, pásek a tenkých vrstev. Podaří-li se překonat tyto obtíže, otvírá se poměrně hodně oblastí pro využití supravodičů. S jejich využitím by se daly sestrojít velmi přesné měřicí přístroje, točivé stroje se supravodivými hřídeli v ložiscích vytvořených magnetickým polem elektromotorů, generátory, elektromotory, akumulátory, transformátory apod. Oblast dopravy je místo, kde supravodiče mohou najít velmi široké uplatnění. V Japonsku se již podařilo sestrojít prototyp levitujícího vlaku s pomocí supravodičů chlazených kapalným heliem.

Potenciál použití supravodičů v mikroelektronice je také velký. Odpor klasických vodičů způsobuje ve vytvořených mikročipech generování tepla a je limitujícím faktorem v konstrukci rychlejších a dokonalejších mikročipů. Velmi rychlé logické obvody s krátkými přepínacími časy už byly úspěšně experimentálně testovány. S použitím jednoduchých Josephsonových spojek jsou vědci schopni sestrojít velmi citlivé mikrovlnné detektory, magnetometry, supravodivé kvantové interferenční zařízení (Superconducting Quantum Interference Device — SQUID) a velmi stabilní napěťové zdroje.

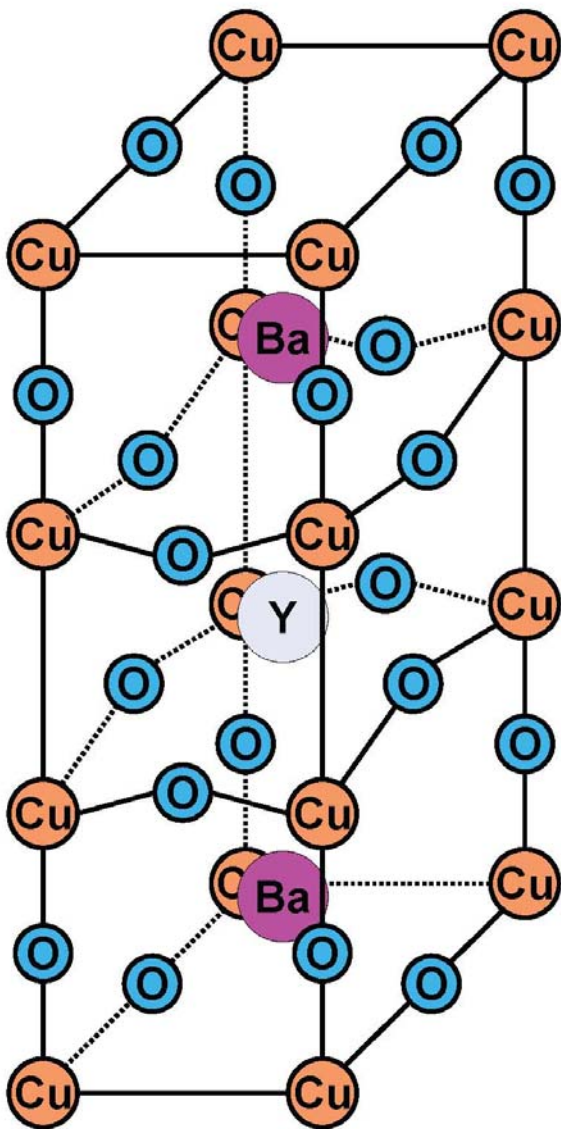
1.10 Složení a struktura YBCO supravodiče

Vysokoteplotní supravodiče (též známé jako *perovskitové* díky struktuře odvozené od struktury perovskitu CaTiO_3 — viz obr. 12) jsou směsí kovových oxidů, které vykazují mechanické a fyzikální vlastnosti keramických materiálů.



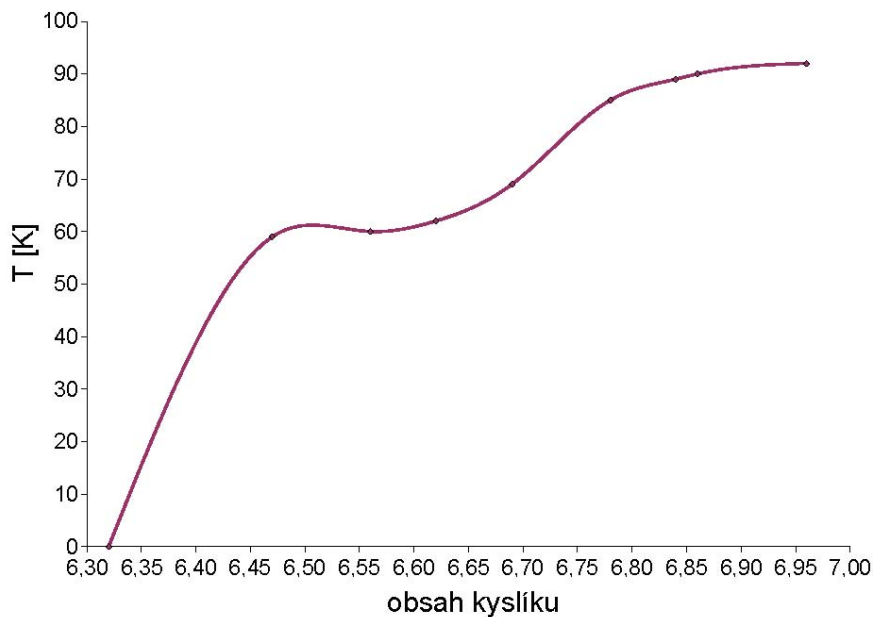
Obr. 12 Perovskitová struktura

YBCO supravodič je velmi běžný supravodič typu II, jehož krystalická struktura v ideálním složení $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ je znázorněna na obrázku 14. Tato krystalická mřížka je modifikovanou variantou perovskitové struktury. Některé atomy kyslíku zde chybí — čtyři v okolí atomu yttria a po dvou v okolí obou atomů barya. Důležitou skutečností pro elektrické vlastnosti tohoto materiálu je přítomnost rovin obsahujících navzájem provázané atomy mědi a kyslíku. Zvláštní vlastnosti chemické vazby mědi a kyslíku umožňují dobré vedení elektrického proudu v některých směrech v krystalu. Většina keramických materiálů obvykle slouží jako dobré izolanty. Elektrické vlastnosti YBCO supravodiče jsou velmi závislé na obsahu kyslíku v krystalové mřížce této látky.



Obr. 13 Struktura YBCO supravodiče

Polovodičové vlastnosti při složení $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ (v krystalové struktuře na obrázku 13 chybí navíc některé atomy kyslíku) nejprve pozvolna, pak strměji, přechází k supravodivým vlastnostem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ aniž by při tom došlo ke změně krystalové struktury. Spočítáme-li počet atomů kyslíku v závislosti na standardních hodnotách oxidačních čísel kovů přítomných v YBCO supravodiči, dostáváme vzorec $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. Odpovídající supravodič má však obvykle vyšší obsah kyslíku. Závislost kritické teploty YBCO supravodiče na obsahu kyslíku v krystalové mřížce je ukázána na obrázku 14. Neoptimálnějších supravodivých vlastností je obvykle dosaženo pro obsah kyslíku v rozmezí $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8-7,0}$, kdy je supravodivosti dosaženo přibližně při 90 K. Jako supravodič s $T_c = 60$ K se chová $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,45-6,7}$ a vlastnosti jako antiferomagnetický polovodič vykazuje $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0-6,45}$.



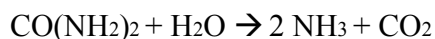
Obr. 14 Závislost T_c na obsahu kyslíku v YBCO supravodiči

YBCO supravodič byl první materiál s T_c vyšší než je teplota varu kapalného dusíku. Tato sloučenina vykazuje velmi zajímavé a komplexní vztahy mezi chemickým složením, krystalovou strukturou a fyzikálními vlastnostmi. Existuje zde velmi jemná rovnováha v rozložení elektrického náboje mezi jednodimenzionálními Cu–O řetězci s proměnným obsahem kyslíku a dvěma dvojdimenzionálními Cu–O pyramidálními rovinami, kde vzniká supravodivost.

1.11 Syntéza YBCO supravodiče prostřednictvím koprecipitace $Y(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$ a $Ba(NO_3)_2$

Klasická prášková metoda přípravy YBCO supravodiče z Y_2O_3 , $BaCO_3$ a CuO v sobě zahrnuje míchání pevných sloučenin ve formě prášku. To představuje dvě nevýhody. Musíme pracovat v digestoři, neboť je zde nebezpečí inhalace zdraví škodlivého prachu solí těžkých kovů. Druhá nevýhoda je nutnost použít vysokou reakční teplotu a dlouhý reakční čas k provedení reakce v pevné fázi. Dále hrozí nekompletní a nehomogenní smíchání složek vedoucí k méně reprodukovatelným a nežádaným vedlejším produktům. Mnohem výhodnější je použít koprecipitace, která využívá srážení tuhé látky z homogenního roztoku.

V první fázi se z roztoku obsahujícího $Y(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$ a $Ba(NO_3)_2$ v prostředí 12–14 M močoviny a 0,5 M kyseliny šťavelové vysráží oxid obsahující prvky Y:Ba:Cu v poměru 1:2:3. Děje se tak při teplotě 80–100 °C za současného rozkladu močoviny dle následující rovnice:



V průběhu rozkladu se zvyšuje pH, což způsobuje homogenní srážení kovů ve formě hydroxidů, oxalátů a uhličitánů. Konečná stechiometrie je dána hodnotou pH roztoku, která je určena původním množstvím močoviny. Po separaci, promytí a vysušení je sraženina zahřívána po dobu 16 hodin při teplotě 900 °C v přítomnosti vzduchu za účelem spálení zbylého obsahu uhlíku a vodíku.

Druhá fáze pak zahrnuje slisování vzniklého prášku do tablety, která se pak sline při 900 °C během 4 hodin a vyžihá v atmosféře kyslíku při 500 °C po dobu dalších 16 hodin. Výsledný materiál je sloučenina o složení $YBa_2Cu_3O_{6,5-7,0}$. Celý postup je shrnut v následujících bodech.

Postup:

1. Nejprve do 250 cm³ baňky připravíme 100 cm³ roztoku obsahujícího 12–14 M močovinu a 0,5 M kyselinu šťavelovou. Navážíme tedy 65 g močoviny, 6,4 g kyseliny šťavelové (ve formě dihydrátu $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$).
2. Do 50 cm³ kádinky navážíme 2,70 g (7,40 mmol) $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 5,10 g (21,9 mmol) $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ a 3,80 g (14,5 mmol) $Ba(NO_3)_2$. (Pozor: soli yttria a mědi jsou velmi hygroskopické!) Zamícháme tuto směs pomocí špachtle a přidáme do baňky s roztokem močoviny a kyseliny šťavelové. Mícháme tuto směs, až se směs solí rozpustí.
3. Baňku s takto připravenou směsí umístíme na vodní lázeň s vroucí vodou a směs takto ponecháme po dobu 1 hodiny. Přitom lze pozorovat vznik NH_3 a CO_2 .
4. Po uplynutí 1 hodiny změříme pH roztoku indikátorovým papírkem. Je-li pH přibližně 7, směs necháme zchladnout na pokojovou teplotu, jinak zahříváme směs tak dlouho, dokud nedosáhne $pH = 7$.
5. Do baňky přidáme přibližně 100 cm³ destilované vody a mícháme po dobu 10 minut. Při tomto kroku se rozpustí nezreagovaná močovina. Bledě modrou sraženinu odfiltrujeme za sníženého

tlaku na Büchnerově nálevce. Pokud se směs filtruje pomalu, přidáme znovu 100 cm³ destilované vody, promícháme a znovu přefiltrujeme. Sraženinu nyní promyjeme vodou a pak ethanolem. Na filtru necháme sraženinu ještě několik minut prosávat vzduchem (za použití vývěvy) a poté ji dáme do nádoby a necháme ji usušit během několika hodin v sušárně při teplotě 140 °C

6. Vysušený prášek dáme do porcelánového kelímku a necháme ho kalcinovat po dobu 16 hodin při teplotě 900 °C v trubkové peci za přítomnosti vzduchu.

7. Po vytažení z pece a ochlazení lze provést vizuální zkoušku. YBCO supravodič je černý. Zelené zbarvení je způsobeno přítomností Y₂BaCuO₅ a CuO. Přítomnost této zeleně zbarvené fáze v menším množství obvykle neruší vznik supravodivosti. Nyní slisujeme prášek do vhodného tvaru (např. tablety) pomocí lisovacího zařízení.

8. Vylisované granule necháme slinovat v porcelánovém kelímku v atmosféře dusíku po dobu 4 hodin při teplotě 900 °C s následujícím žháním při 500 °C po dobu 18–24 hodin v atmosféře kyslíku. Po uplynutí stanovené doby vypneme pec a pozvolna ji necháme vychladnout i se vzorkem uvnitř a se zachováním kyslíkové atmosféry v peci. Vzniklý materiál získá lepší strukturní integritu a má černou barvu.

9. Tablety můžeme na konci ještě ponořit do horkého parafínu na pět minut, vytáhnout a nechat ztuhnout za účelem ochrany YBCO supravodiče před vzdušnou vlhkostí.

Nejjednodušším testem vzniku YBCO supravodiče je následný experiment s Meissnerovým efektem (viz obr. 6). Pro tento účel je třeba použít buď malý lehký magnet nebo silnější magnety (Sm-Co nebo Nd-Fe-B magnety), které indukují v supravodiči dostatečně silné magnetické pole. Tento magnet umístíme nad YBCO supravodič ponořený v nádobě obsahující kapalný dusík. Pozitivním výsledkem tohoto testu je levitace magnetu nad supravodičem.

Celá příprava není citlivá na koncentraci močoviny na začátku procedury. Může se pohybovat v rozmezí 10–16 M.

1.12 Syntéza YBCO supravodiče z ternárních oxidů Y₂Cu₂O₅ a BaCuO₂

Klasická příprava YBCO supravodiče v sobě zahrnuje reakci binárních oxidů, uhličitánů nebo dusičnanů za vysokých teplot (950 °C). Při tomto způsobu se jako nejčastější problém jeví možný vznik přechodových fází částečně rušící supravodivost (dochází ke snížení hodnoty J_c). Jinou možností je syntéza YBCO supravodiče z ternárních oxidů Y₂Cu₂O₅ a BaCuO₂, při níž se vyhneme tvorbě nízkoteplotních eutektických fází. Oba ternární oxidy mají vysokou teplotu tání (1135 °C pro Y₂Cu₂O₅ a 1000 °C pro BaCuO₂) a proto se netvoří oblasti s kapalnou fází na okrajích krystalových zrn. Při vzniku YBCO supravodiče z obou ternárních oxidů v molárním poměru Y₂Cu₂O₅:BaCuO₂ = 1:4 se pak při teplotě 950 °C netvoří nežádoucí izolující eutektické složky.

Pro úspěšnou přípravu je třeba správná stechiometrická navážka ternárních oxidů, homogenní promíchání směsi a dostatečně dlouhé doby slinování. Připraví-li se oba ternární oxidy dopředu, trvá pak příprava YBCO supravodiče asi 24 hodin a postup je vcelku jednoduchý.

Postup:

1.12.1 Příprava $Y_2Cu_2O_5$

Typická navážka činí 7,90 g (35,0 mmol) Y_2O_3 a 5,57 g (70,0 mmol) CuO . Oba oxidy jemně rozdrtíme v třecí misce a důkladně promícháme. Směs dáme do aluminové (Al_2O_3) lodičky a tu pak umístíme do křemenné trubice, která je vložena do trubkové pícky. Trubicí necháme mírně proudit kyslík a lodičku v ní zahříváme na teplotu 950 °C po dobu 12 hodin. Poté necháme vzorek pozvolna vychladnout za stálého proudu kyslíku v trubici. Výsledný oxid $Y_2Cu_2O_5$ má modrozelenou barvu. Výtěžek je přibližně 90%.

1.12.2 Příprava $BaCuO_2$

V molárním poměru 1:1 navážíme 11,9 g (70,3 mmol) BaO_2 a 5,57 g (70,0 mmol) CuO . Postup přípravy oxidu je stejný jako v předchozím případě. Výsledný oxid $BaCuO_2$ je tmavě černý a jeho výtěžek je opět vysoký.

1.12.3 Vlastní příprava YBCO supravodiče

Oxidy připravené v předchozí části (bez jakéhokoli čištění) smícháme v molárním poměru $Y_2Cu_2O_5 : BaCuO_2 = 1:4$. Navážíme 5,77 g (15,0 mmol) $Y_2Cu_2O_5$ a 14,0 g (60,1 mmol) $BaCuO_2$. Směs rozdrtíme v třecí misce a kalcinujeme při teplotě 950 °C po dobu 24 hodin v proudu kyslíku (analogickým způsobem jako při přípravě ternárních oxidů). Výslednou směs necháme pozvolna zchladnout v proudu kyslíku a poté slisujeme v lisovacím stroji do formy tablet nebo granulí.

Supravodič lze opět nejjednodušeji otestovat demonstrací Meissnerova efektu jako v předchozím případě přípravy YBCO supravodiče nebo pomocí rentgenové práškové difrakce.

1.13 Charakterizace YBCO supravodiče

1.13.1 Stanovení obsahu kyslíku v YBCO supravodiči

Zjištění obsahu kyslíku v YBCO supravodiči se provádí pomocí stanovení formálního oxidačního čísla mědi v YBCO supravodiči jodometrickou titrací. Předpokládáme-li oxidační číslo yttria +III, barya +II a mědi +II, vychází nám sumární vzorec YBCO supravodiče jako $YBa_2Cu_3O_{6,5}$. Poněvadž však některé atomy mědi jsou ve formálním oxidačním čísle +III (přesněji některé z vazeb $Cu-O$ obsahují pouze 1 elektron), je obsah kyslíku v YBCO supravodiči o něco vyšší. Vyšší oxidační stavy mědi (+II a +III) lze zredukovat jodidem draselným na oxidační stav +I, jež se dále jodidem již neredukuje. Množství vzniklého jódu stanovíme titrací thiosíranem. Konec titrace poznáme podle zmizení typicky modrého zbarvení škrobu (přidaného do reakční směsi před titrací) způsobeného přítomností jódu. Pro standardizaci roztoku thiosíranu lze použít roztok jodičnanu draselného, který po smíchání s přebytkem jodidu draselného zreaguje na jód, jehož množství stanovíme analyzovaným roztokem thiosíranu.

Postup:

Pro jodometrickou titraci je zapotřebí připravit následující roztoky, z nichž roztok $Na_2S_2O_3$ a roztok škrobu je třeba připravit čerstvé:

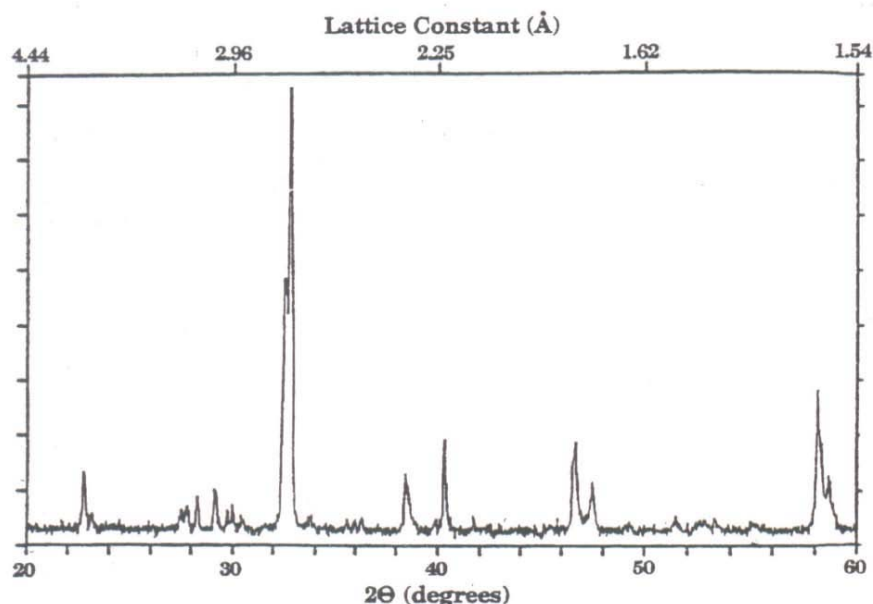
- roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: smícháme 3,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$
- roztok škrobu: 0,2 g škrobu přidáme do $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ a tuto směs zahříváme na vodní lázni tak dlouho, až se škrob rozpustí a roztok je čirý
- roztok 3,6 M HCl: opatrně smísíme 30 cm^3 koncentrované 12 M HCl a 60 cm^3 destilované H_2O (pozor, směs se zahřívá) a po smíchání doplníme na celkový objem 100 cm^3 destilovanou vodou
- 10% roztok KI: 10 g KI rozpustíme v 90 cm^3 destilované vody
- 0,025 M roztok KIO_3 : 0,535 g KIO_3 rozpustíme v 90 cm^3 destilované vody a po rozpuštění doplníme na objem 100 cm^3

Do Erlenmeyerovy baňky dáme $10,00 \text{ cm}^3$ 0,025 M KIO_3 , $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 10 cm^3 10% roztoku KI a 10 cm^3 3,6 M HCl. Přidáme 20 cm^3 roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Poté přidáme 3 cm^3 roztoku škrobu a titrujeme dále stejným roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Titraci ukončíme po vymizení modrého zbarvení způsobeného škrobem. Z objemu spotřebovaného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vypočítáme jeho přesnou koncentraci. Nyní navážíme přibližně 100 mg YBCO supravodiče (zaznamenáme přesnou navážku $m(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x})$) do Erlenmeyerovy baňky o objemu 125 cm^3 . Přidáme 15 cm^3 10% roztoku KI (analyzovaný materiál se nerozpustí). Kyslík rozpuštěný v roztoku odstraníme důkladným probubláváním tohoto roztoku dusíkem po dobu 10 minut. Dusík necháváme probublávat reakční směsí mírně i v průběhu titrace. Do reakční směsi přidáme nyní 6 cm^3 3,6 M HCl a necháme 5 minut reagovat. Směs dále protřepáváme po dobu 10 minut, během níž roztok zhnědne tvorbou I_3^- roztoku a utvoří se šedá sraženina. Přidáme 7 cm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a zamícháme. Roztok částečně zbledne. Přidáme 3 cm^3 roztoku škrobu a vzniklý modrý roztok titrujeme $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do odbarvení.

1.13.2 Analýza rentgenovou práškovou difrakcí

Jinou metodou charakterizace vzniklého supravodiče je *rentgenová prášková difrakce*

Ukázka difraktogramu je na obrázku 15.



Obr. 15 Rentgenová prášková difrakční analýza YBCO supravodiče.

Z difraktogramu je možno odečíst hodnoty *Millerových indexů* h , k , l (pro jednoduché odrazy typu $h00$, $0k0$ a $00l$ odpovídají hodnoty h , k , l hodnotám n v Braggově zákoně), jež po dosazení do vzorce umožňují výpočet rozměrů krystalové mřížky a , b , c .

YBCO supravodič krystaluje v rombické buňce s prostorovou grupou symetrie Pmmm (číslo 47). Délky hran buňky jsou $a = 3,881 \text{ \AA}$, $b = 11,736 \text{ \AA}$, $c = 3,834 \text{ \AA}$. V databázi práškových difraktogramů (PDF) jsou tyto fáze uvedeny pod čísly 38-1433, 39-486, 40-159 a 41-227.

Úkoly

1. Při syntéze YBCO je dobré se vyhnout tvorbě BaCO_3 . Vysvětlete, jaký má tato látka vliv na nutnou teplotu a dobu kalcinace.
2. Jaké problémy by se mohly objevit při použití koprecipitační metody s použitím hydroxidů namísto oxalátů?

Literatura

- [1] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W. Superconductivity at 93-k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9):908–910, 1987.
- [2] Ellis, A. B. Superconductors -better levitation through chemistry. *Journal Of Chemical Education*, 64(10):836–841, 1987.
- [3] Dull, R. W. A teachers guide to superconductivity for high school students. <http://www.ornl.gov/info/reports/m/ornlm3063r1/nschss.pdf>, 1994.
- [4] Djurovich, P. I., Watts, R. J. A simple and reliable chemical preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors an experiment in high-temperature superconductivity for an advanced undergraduate laboratory. *Journal of Chemical Education*, 70(6):497–498, 1993.
- [5] Cogdell, C. D., Wayment, D. G., Casadonte, D. J., and Kubatmartin, K. A. A convenient, one-step synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductors -an undergraduate inorganic materials laboratory experiment laboratory experiment. *Journal of Chemical Education*, 72(9):840–841, 1995.
- [6] L. C. Pathak, S. K. Mishra, D. Bhattacharya, K. L. Chopra, J. Mater. Sci. Lett. **16** (1997) 1208–1211.
- [7] Smrčková, O., Sýkorová, D. *Vysokoteplotní supravodiče*. VSCHT, Praha, 1991.
- [8] Girolami, G. S., Rauchfuss, T. B., Angelici, R. J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual; The 1-2-3 Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* . University Science Books, Sausalito, 1999.
- [9] Cheetham, A. K., Day, P. *Solid state chemistry: Techniques, 3. Superconducting materials*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [10] Appelman, E. H., Morss, L. R., Kini, A. M., Geiser, U., Umezawa, A., Crabtree, G. W., Carlson, K. D. Oxygen-content of superconducting perovskites, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Inorganic Chemistry*, 26(20):3237–3239, 1987.