

mladinska raziskovalna naloga

## IZDELAVA VISOKOTEMPERATURNEGA SUPERPREVODNIKA IN MERJENJE ODVISNOSTI NJEGOVE UPORNOSTI OD TEMPERATURE

Goran GLAVAŠ, Sebastjan CUNJA in Edi PIŠKO  
Srednja pomorska šola Portorož, 66320 Portorož, SLO

Mentor: prof. Robert STEGEL

### IZVLEČEK

Izdelali smo visokotemperaturni superprevodnik  $YBa_2Cu_3O_7$  s kritično temperaturo nad vreliščem tekočega dušika (77 K). To smo dokazali s prikazom Meissnerjevega učinka oz. lebdenja trajnega magneta iz CoSm nad superprevodnikom. Uspela nam je sinteza spojine  $YBa_2Cu_3O_7$ , kar kažejo rentgenski difraktogram in slike mikrostrukture z optičnega mikroskopa ter elektronskega vrstičnega mikroskopa. Izdelali smo tudi merilno napravo in z meritvijo prikazali odvisnost upornosti superprevodnika od temperature ter izmerili kritično temperaturo superprevodnika  $T_K = 88$  K.

**Ključne besede:** visokotemperaturni superprevodnik, superprevodnost  
**Key words:** high temperature superconductor, superconductivity

### UVOD

Uporaba superprevodnikov nam bo v vsakdanje življenje prinesla veliko sprememb: velike prihranke pri proizvodnji, prenosu in porabi energije, hitrejša in zmogljivejša računalnike, vozila, ki lebdijo nad superprevodnimi cestami...

Da so odkritja na tem področju res pomembna, dokazujeta dva podatka: pet Nobelovih nagrad iz fizike in število (dvajset tisoč) vrhunsko usposobljenih znanstvenikov v dobro opremljenih laboratorijih, ki danes zagnano iščejo nove superprevodne snovi.

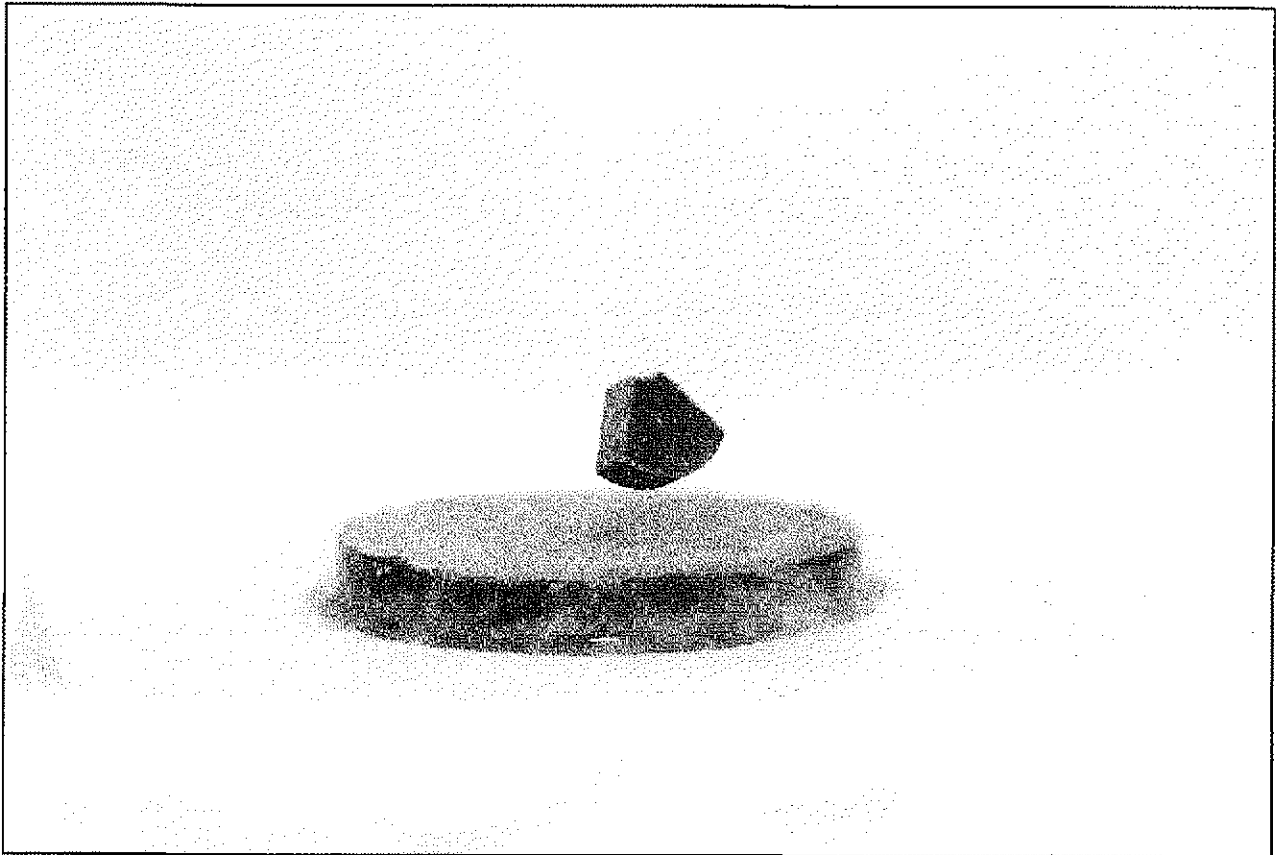
Električna upornost je lastnost snovi, da se upira gibanju prostih delcev v njej. Nastane zaradi medsebojnih trkov prostih oz. gibljivih delcev ter trkov med gibljivimi (najpogosteje elektroni) in vezanimi delci (atomi - ioni). Električna upornost je odvisna od temperature. Pri vseh kovinah in nekaterih zlitinah se upornost z nižanjem temperature zmanjšuje. To zmanjševanje

običajno poteka postopoma in pri temperaturi 0 K (absolutna ničla oz.  $-273^\circ\text{C}$ ) upornost doseže najnižjo vrednost.

Pri nekaterih snoveh pa upornost postopoma pada le do določene temperature (kritična temperatura  $T_K$ ), nakar sunkovito pade na nič oz. neizmerljivo vrednost. Takšnim snovem pravimo superprevodniki, pojavu pa superprevodnost. Danes je poznanih že 26 elementov in na tisoče spojin, ki postanejo superprevodne, če jih dovolj ohladimo. Pri tem pa je zanimivo to, da med njimi ni tistih, ki so pri normalni temperaturi najboljši prevodniki (Ag, Cu).

Raziskovanje pojavnosti superprevodnosti nima dolge zgodovine. Krajši pregled pomembnejših dosežkov s tega področja pa je naslednji:

- 1911: nizozemski fizik H. K. Onnes odkrije superprevodnost v živem srebru pri temperaturi 4,16 K;
- 1933: W. Meissner in R. Ochsenfeld odkrijeta popolno diamagnetičnost superprevodnika;



**Slika 1: Lebdenje trajnega magneta zaradi Meissnerjevega učinka.**

**Fig. 1: Levitation of permanent magnet above the superconductor because of Meissner effect.**

- 1957: J. Bardeen, L. N. Cooper in J. R. Schrieffer postavijo mikroskopsko (BCS) teorijo, s katero so razložili pojav superprevodnosti;
- 1986: J. G. Bednorz in K. A. Müller odkrijeta oksidno keramiko La-Ba-Cu-O s  $T_K=30\text{K}$  (do tedaj najvišja  $T_K$ : Nb<sub>3</sub>Ge=23,3 K); sledi nageel napredek v razvoju superprevodne oksidne keramike;
- 1987: odkrit YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> s  $T_K=93\text{K}$ ;
- 1988: odkrit TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>7</sub> s  $T_K=125\text{K}$ ;
- 1993: odkrit HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+x</sub> s  $T_K=135\text{K}$ ;
- 1995: 27. februarja na Srednji pomorski šoli izdelan prvi superprevodnik - YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

### SUPERPREVODNOST

Kot je bilo že v uvodu omenjeno, je prvi pogoj za pojav superprevodnosti dovolj nizka temperatura, ki jo imenujemo kritična temperatura ( $T_K$ ). Vendar to še ne zadošča. Na superprevodnost vplivata še dva dejavnika: magnetna poljska jakost ( $H$ ) in gostota električnega toka ( $J$ ). Če se superprevodnik nahaja v magnetnem polju,

kateremu se večja magnetna poljska jakost, se pri določeni vrednosti superprevodnost podre in snov preide v področje normalne prevodnosti. Tej magnetni poljski jakosti pravimo kritična magnetna poljska jakost ( $H_K$ ). To pomeni, da bo pri naraščajočem  $H$  od 0 do  $H_K$  temperatura, pri kateri bo prišlo do prehoda v superprevodnost, vse nižja (med  $T_K$  in 0 K). Podobno je omejen tudi tok, ki teče skozi superprevodnik oz. gostota toka v njem ( $J$  (A/m<sup>2</sup>)). Če ta preseže kritično vrednost ( $J_K$ ), se superprevodnost podre.

Način prevajanja v superprevodniku se bistveno razlikuje od prevajanja v običajnih prevodnikih. V teh so delci, ki prevajajo, posamezni elektroni, medtem ko v superprevodnikih prevajajo elektroni v parih (Cooperjevi pari). Torej se elektrona v Cooperjevem paru privlačita kljub temu, da se v normalnem stanju elektrona zaradi Coulombove sile odbijata.

Do tega pojava pride zaradi nihanja jeder v kristalni mreži. Ko gre prvi elektron iz Cooperjevega para mimo jedra, delujeta delca drug na drugega s privlačno silo. Pri tem je hitrost elektrona veliko večja od hitrosti nihanja rešetke (ki je pri nižji temperaturi vse počas-

nejše). Zaradi tega se elektron na drugi strani od jedra že oddaljuje, medtem ko pride jedro šele na mesto prehoda prvega elektrona. V tem trenutku je to mesto zaradi jedra pozitivno naelektreno. Za prvim prihaja drugi elektron (zaradi privlačne sile jedra) proti mestu, kjer je bil prvi. Medtem se jedro zaradi elastičnosti kristalne mreže že vrača proti prvotnemu položaju in drugi elektron gre neovirano mimo njega. Tako si oba elektrona sledita, kljub temu da med njima deluje odbojna sila.

Posledica vsega tega je, da se elektroni oz. elektronski pari neovirano gibljejo skozi snov. Če pa že pride do kakršnih koli trkov med delci, so ti neizgubni.

To pomeni, da takšna snov nima električne upornosti. Če se temperatura poviša, se poveča tudi intenzivnost nihanja kristalne mreže, ki povzroči razbijanje Cooperjevih parov.

"Nek fizik se je domislil plastične primerjave gibanja elektronov v superprevodniku z gibanjem množice ljudi na nogometnem igrišču. Če se vsak človek giblje neodvisno od drugih, se bodo ljudje med seboj zadevali in spotikali. Če bo energija narasla in se bodo hoteli gibati hitreje, bo trkov več in zmeda bo narasla. Če pa vsi ljudje sklenejo roke in odkorakajo v taktu, trkov ne bo in tudi če se kdo spotakne, ne bo padel, ker ga držijo sosedje. Podobno si lahko razložimo urejeno gibanje elektronov v superprevodniku." (Življenje in tehnika, september 1987, stran 37)

Takšno dogajanje je značilno za klasične superprevodnike, medtem ko način prevajanja v visokotemperaturnih superprevodnikih do sedaj še ni popolnoma pojasnjen, tistega, ki pa mu bo uspelo to narediti, čaka zagotovo šesta Nobelova nagrada.

Poleg izgube upornosti pride pri superprevodnosti tudi do izrinjanja magnetnega polja iz superprevodnika, medtem ko za vse ostale snovi velja, da magnetno polje prehaja skozi njega. Pojav je znan kot Meissnerjev učinek.

Če damo nad superprevodnik trajni magnet, se bo v superprevodniku pojavil električni tok, ta pa bo ustvaril takšno magnetno polje, ki zunanemu (trajni magnet) nasprotuje in je tako njuna vsota v superprevodniku enaka nič.

To magnetno polje pa deluje z odbojno silo tudi na trajni magnet in, če je sila dovolj velika in teža magneta dovolj majhna, bo magnet lebdel nad superprevodnikom (slika 1).

## MATERIALI IN METODE

### Lastnosti $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Struktura superprevodnika YBCO je v primerjavi z običajnimi kovinskimi oksidi in anorganskimi spojinami precej zapletena. Imenujemo jo perovskitna struktura.

Njen najpomembnejši del so ravnine bakrovega oksida  $\text{CuO}_2$ , skozi katere teče superprevodni tok. Ker so te ravnine med seboj sorazmerno dobro izolirane, je

prevodnost superprevodnika zelo odvisna od smeri prevajanja. Tako je prevodnost v smeri ravnin več kot desetkrat večja od prevodnosti pravokotno nanje.

Fizikalne lastnosti superprevodnika  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $0 < x < 1$ ) so odvisne od vsebnosti kisika v strukturi. Tako je pri vsebnosti kisika  $\text{O}_6$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) snov izolator. Če je vsebnost večja kot  $\text{O}_{6,4}$ , preide snov iz izolatorja v kovino, ki postane pri dovolj nizki temperaturi superprevodnik. Koncentracija kisika vpliva tudi na kritično temperaturo. Ta je najvišja pri  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ , in sicer  $T_k=93\text{K}$ . Na koncentracijo kisika v strukturi lahko vplivamo tako, da superprevodnik segrevamo v atmosferi argona (kisik odvezujemo) ali kisika (kisik dodajamo).

### Izdelava $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Superprevodnik  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  smo naredili iz treh sestavin (oksidov):  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  in  $\text{CuO}$ .

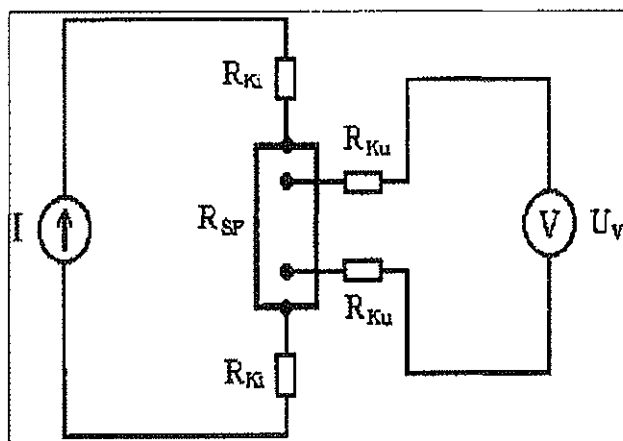
$\text{Y}_2\text{O}_3$ : je bel prah, ki se razkaja v blagih kislinah, ne pa tudi v vodi, specifična teža je  $4.84 \text{ kg/dm}^3$ , tališče pa ima pri  $2410^\circ\text{C}$ .

$\text{BaCO}_3$ : je bel prah, topen v kislini, netopen v vodi in alkoholu, specifična teža je  $4.43 \text{ kg/dm}^3$ , tališče ima pri  $1740^\circ\text{C}$  pri 90 atm.

$\text{CuO}$ : je črn amorfni ali kristalinični prah, ki se topi v kislinah in amonijevem kloridu, ne topi pa se v vodi, specifična teža je  $6.4 \text{ kg/dm}^3$ , tališče ima pri  $1026^\circ\text{C}$ .

Postopek izdelave superprevodnika obsega:

- tehtanje,
- predisintranje,
- stiskanje,
- sintranje.



Slika 2: Električna vezava za merjenje upornosti superprevodnika.

Fig. 2: Electric circuit for measurement of superconductor resistance.

$R_{Ki}$  - upornost tokovnih priključkov (current lead resistance)  $R_{Ku}$  - upornost napetostnih priključkov (voltage sense lead resistance)  $R_{SP}$  - upornost superprevodnika (resistance of superconductor)

a) Tehtanje:

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1.13 g (1.13016 g)
BaCO <sub>3</sub>	-	3.95 g (3.95044 g)
CuO	-	2.39 g (2.39000 g)

b) Predsintranje oziroma sintranje nasplošno je postopek, pri katerem se majhni delci kovin ali oksidov (velikosti μm) segrevajo do temperature površinskega taljenja. Pri tem se delci združujejo v večja zrna, zaradi česar se manjša razmerje med površino in volumnom in s tem površinska napetost. Pri tem postopku so zelo pomembni čas in temperatura sintranja ter homogenost prašnih delcev.

Predsintranje smo opravljali 24 ur pri 850°C, ohlajanje pa je trajalo 8 ur. Postopek smo dvakrat ponovili. Po vsakem predsintranju smo dobljeno zmes dobro zdrobili.

c) Da bi dobili željeno obliko superprevodnika (okrogla ploščica), smo najprej izdelali orodje - model za stiskanje. Stiskali smo s hidravlično stiskalnico s tlakom 20 MPa. V prvih poizkusih nam je po stiskanju superprevodna ploščica razpadla. Ugotovili smo, da je bil vzrok temu hrapava površina orodja, zato smo ga dodatno obdelali (polirali).

d) Superprevodno tableto smo nato sintrali 24 ur pri temperaturi 950°C in nato ohlajali 16 ur. Ohlajanje je potekalo postopno, saj se med tem spremeni struktura snovi iz tetragonalne v ortorombsko in veže nase kisik. Takšna struktura in dovolj velika vsebnost kisika pa sta pogoj za superprevodnost.

Pri sintranju sta pomembna zlasti naslednja dejavnika:

- temperatura sintranja ne sme nikoli doseči temperature tališča (1000°C), saj takšna struktura ne bi imela superprevodnih lastnosti. Najprimernejša temperatura je pod 970°C in nad 930°C;

- podlaga, na kateri je tableta med sintranjem, mora biti iz snovi, ki ima čim višje tališče. Pri izdelavi prvega superprevodnika smo uporabili podlago iz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri drugih dveh pa iz kvarčnega stekla (SiO<sub>2</sub>).

Predsintranje in sintranje smo opravili v električni peči (s temperaturnim dosegom do 1100°C), ki ima regulacijo temperature, izvedeno s pomočjo dvopolozajnega regulatorja in tipala temperature oz. termočlena NiCr-Ni, nameščenega v peči.

Ker je temperatura sintranja zelo pomembna, smo peč priredili tako, da smo zaporedno k notranjemu termočlenu priključili še enega, zunanjega, enake zgradbe (NiCr-Ni). Ta nam je služil za merjenje referenčne temperature (20°C). Med prostima priključkoma smo merili napetost, ki sta jo ustvarila termočlena in s pomočjo tabel stalno določali temperaturo peči.

Ugotovili smo, da je temperatura nihala okoli na-

stavljenih vrednosti za 28°C, kar smo tudi upoštevali pri sintranju.

### Merjenje upornosti superprevodnika

Pred pričetkom priprav za merjenje smo morali izbrati merilno metodo za merjenje upornosti superprevodnika in temperature.

Za to meritev smo izbrali t.i. štiritočkovno metodo merjenja upornosti. Na ta način smo se izognili motilnemu vplivu upornosti priključkov, kar bi pri majhnih upornostih superprevodnika celo onemogočilo meritev (slika št. 2).

Superprevodnik smo priključili s pomočjo štirih priključkov v dva tokokroga: enega z izvorom konstantnega toka in drugega z voltmetrom.

Izvor konstantnega toka nastavimo tako, da skozi superprevodnik in R<sub>Ki</sub> teče stalen tok znane velikosti, ne glede na velikost upornosti R<sub>Ki</sub> ali R<sub>SP</sub>. Tako je padec napetosti na R<sub>SP</sub> popolnoma neodvisen od R<sub>Ki</sub> (enačba 1).

$$U_{SP} = I \cdot R_{SP} \quad (\text{enačba 1})$$

Padec napetosti na R<sub>SP</sub> merimo z voltmetrom, ki je priključen na notranji (napetostni) sponki. Tudi ti priključki imajo neko upornost R<sub>Ku</sub>, vendar ker priključimo voltmeter z veliko notranjo upornostjo (R<sub>n</sub> > 10MΩ), je tok v tem tokokrogu zanemarljiv in zato tudi padci napetosti na R<sub>Ku</sub> (enačbe 2, 3 in 4).

$$U_V = U_{SP} + 2 \cdot U_{R_{Ku}} \quad (\text{enačba 2})$$

$$U_{R_{Ku}} \ll U_{SP} \quad (\text{enačba 3})$$

$$U_V = U_{SP} \quad (\text{enačba 4})$$

Upornost R<sub>SP</sub> lahko sedaj izračunamo (enačba 5):

$$R_{SP} = \frac{U_V}{I} \quad (\text{enačba 5})$$

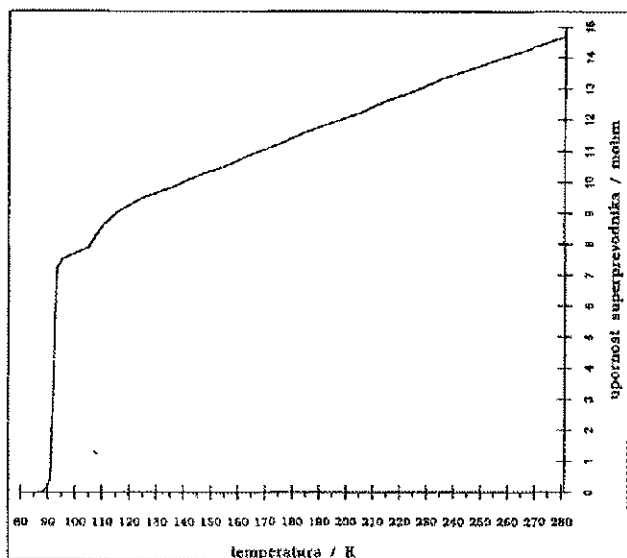
### Merjenje temperature

Za merjenje temperature smo izbrali uporovno tipalo Pt 100. To je upor, narejen iz platine, ki ima pri temperaturi 0°C upornost 100Ω. Ker je njegova upornost R<sub>T</sub> sorazmerna s temperaturo T (enačba 6), lahko z merjenjem upornosti in nato s pomočjo tabel določimo merjeno temperaturo:

$$R_T = 100 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad (\text{enačba 6})$$

Tudi pri tej meritvi smo uporabili štiritočkovno metodo za merjenje upornosti.

Najpomembnejše pri pripravi merilne naprave je namestitev superprevodnika in temperaturnega tipala, ki morata biti čim bližje. Le-tako bo lahko temperaturno



Slika 3: Diagram odvisnosti upornosti od temperature našega superprevodnika  $YBa_2Cu_3O_7$ .

Fig 3: Dependence of the resistance on temperature for a superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$ .

tipalo merilo pravo trenutno temperaturo superprevodnika.

Najtežji del priprave je bila pritrditev kontaktov na superprevodnik. Ker pri nas in v bližnji Italiji nismo mogli dobiti prevodne (Ag) paste, smo si najprej hoteli pomagati sami. S poizkusi oz. merjenjem prevodnosti pri nizkih temperaturah (tekočega aluminija, kovinskih lepil), smo ugotovili, da bi bila za nas najprimernejša mešanica univerzalnega lepila z drobnimi opilki medenine (zaradi prevodnosti). Vendar ko smo na ta način pritrdili kontakte in skušali opraviti meritev, nam le-ta ni uspela. Že začetna upornost je bila zelo visoka (pribl.  $100\Omega$ , morala pa bi biti manj kot  $1\Omega$ ), pri ohlajanju pa je upornost sicer postopoma padla, vendar ne do nič, ampak do tretjine začetne vrednosti.

Tu nam je priskočil na pomoč dr. Slavko Bernik iz IJS v Ljubljani, ki nam je na superprevodnik nanese štiri kontakte iz Ag-paste Du Pont 7095. Ta je bila še odžgana 30 minut pri temperaturi  $600^\circ\text{C}$ . Tako smo na zunanja kontakta priložili priključke za tokovni izvor, na notranja pa za merilnik napetosti.

Superprevodnik in temperaturno tipalo smo s teflonskim trakom pritrdili na daljši nosilec, s pomočjo katerega smo superprevodnik potapljali v posodo s tekočim dušikom.

Za nosilec smo uporabili plastično cev, ki je dober toplotni izolant, da nam ne bi zunanja toplota uhajala po nosilcu v posodo s tekočim dušikom. Nosilec je

pritrjen na stojalo in se med meritvijo ne premika.

Na drugi strani nosilca je osem priključnih sponk, povezanih s superprevodnikom in temperaturnim tipalom, za priklop merilnikov in izvorov konstantnega toka.

Za meritev smo izdelali še dva nastavljiva izvora konstantnega toka.

## REZULTATI IN DISKUSIJA

Pred meritvijo smo pričakovali naslednje rezultate.

Pri ohlajanju bi morala upornost postopno padati do kritične temperature, kjer bi prišlo do skokovitega padca. Ta se nahaja med 0 K in 93 K, kar je odvisno od vsebnosti kisika v superprevodniku. Seveda smo lahko pred meritvijo le upali, da bo kritična temperatura nad 77 K, kajti sicer s tekočim dušikom ne bi mogli dovolj ohladiti superprevodnika.

Pred meritvijo smo morali nastaviti konstanten tok skozi superprevodnik 10mA in temperaturno tipalo Pt100 1mA. Ta toka sta dovolj majhna, da se superprevodnik oz. tipalo med meritvijo ne segrevata, kar bi sicer povzročilo napako. Med meritvijo smo postopno dvigali posodo s tekočim dušikom in s tem sta se enakomerno ohlajala temperaturno tipalo Pt100 in superprevodnik.

Ker na šoli nimamo merilnika, s katerim bi lahko izmerili napetost na superprevodniku (velikosti  $\mu\text{V}$ ), smo si ga morali izposoditi. Tako smo napetost na superprevodniku merili z digitalnim multimetrom Hewlett Packard 34401A na merilnem območju od 0 do  $100\text{mV}$  (ločljivost  $100\text{nV}$ ), tok pa smo kontrolirali z miliampermetrom Iskra BL2 na merilnem območju od 0 do 10mA s točnostjo 0,5%.

Temperaturo oz. napetost na temperaturnem tipalu smo merili z digitalnim multimetrom Hung-Chang HC 81 na merilnem območju od 0 do  $400\text{mV}$ .

Rezultati meritve oz. diagram odvisnosti upornosti od temperature je prikazan na sliki št.3.

Na diagramu lahko vidimo, da pri ohlajanju upornost superprevodnika skoraj linearno pada do temperature 93 K, kjer je začetek prehoda v superprevodno stanje. Tu upornost naglo pade in pri temperaturi 88 K doseže vrednost nič.

## ZAHVALA

Zahvaljujemo se dr. Slavku Berniku in dr. Draganu Mihajloviču iz Instituta Jožef Stefan za vsodbude in vsestransko pomoč pri našem delu. Obenem bi se radi zahvalili še mag. Nives Kovač iz Morske Biološke Postaje, ki nam je stehala sestavine za eksperiment.

## RIASSUNTO

Abbiamo costruito un superconduttore ad alte temperature  $YBa_2Cu_3O_7$  con temperatura critica al di sopra del punto di ebollizione dell'azoto liquido (77 K). Il fatto è stato provato verificando l'effetto Meissner ovvero la levitazione del magnete permanente CoSm sopra il superconduttore.

La sintesi del composto  $YBa_2Cu_3O_7$  è riuscita bene, il che è stato dimostrato dai diffrattogrammi a raggi-X e dalle fotografie della microstruttura tramite il microscopio elettronico. Abbiamo costruito pure un apparecchio di misurazione con il quale abbiamo misurato come la resistenza del superconduttore dipende dalla temperatura, e abbiamo definito la temperatura critica del superconduttore che era di 88 K.

## VIRI IN LITERATURA

**Bernik S., 1990.** Raziskave visokotemperaturnih keramičnih superprevodnikov v sistemu Y-Ba-Cu-O, Magistrsko delo, FNT, Ljubljana, 1990.

**Kostić, V. & L. Kostić, 1980.** Hemijsko tehnološki leksikon, Rad, Beograd.

**Kamimura H. & Oshiyama A., (Eds.), 1989.** Mechanisms of high temperature superconductivity (proc. of the 2nd NEC symposium, Hakone, Japan, 1988), Springer -

Verlag.

**Poberaj I., 1993.** Sklopitev med nosilci naboja in optičnimi fononi v  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , disertacija, FNT, Ljubljana, 1993.

**Tehnička enciklopedija III,** Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1969.

**Tehnička enciklopedija XII,** Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1992.

**Revija Življenje in tehnika,** september 1987.