

# ΑΣΚΗΣΗ 1<sup>η</sup>

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

### Εισαγωγή

Μια από τις πιο ασυνήθιστες ιδιότητες των υλικών είναι η υπεραγωγιμότητα, κατά την οποία ένα υλικό άγει ηλεκτρισμό με μηδενική αντίσταση. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό φυσικό Kammerlingh Onnes στις αρχές του 1900. Αυτός παρατήρησε ότι όταν ο υδράργυρος ψυχθεί σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (κοντά στους 0 K) τότε άγει τον ηλεκτρισμό χωρίς αντίσταση. Η θερμοκρασία στην οποία τα υλικά γίνονται υπεραγώγιμα εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υλικού και ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ . Μεταγενέστερα του Onnes έχουν βρεθεί διάφορα οξειδία ή κράματα μετάλλων με υψηλότερη  $T_c$  κοντά στους 20 K (π.χ.  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ).

Τα υπεραγώγιμα υλικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μαγνητών υψηλού πεδίου. Είναι γνωστό ότι μαγνητικά πεδία δημιουργούνται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διαπεράσει ένα πηνίο. Με τη κατασκευή πηνίων από υπεραγώγιμα υλικά, μεγάλο ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να διαπεράσει το πηνίο και ως εκ' τούτου να σχηματιστούν δυνατά μαγνητικά πεδία. Μάλιστα μόλις το ρεύμα διαπεράσει το πηνίο, αυτό μπορεί να κυκλοφορεί στο πηνίο με αμείωτη ένταση χωρίς να απαιτείται εξωτερική πηγή. Ξέχωρα από την κρίσιμη θερμοκρασία, οι υπεραγωγοί χαρακτηρίζονται από το κρίσιμο ρεύμα  $J_c$  και το κρίσιμο πεδίο  $H_c$ . Πάνω από αυτές τις κρίσιμες τιμές η υπεραγωγιμότητα του υλικού χάνεται.

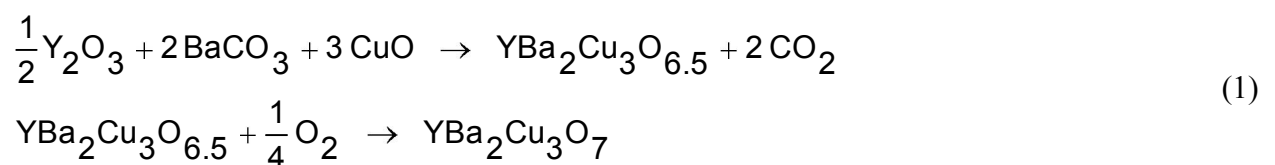
Το  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ή “1-2-3” υπεραγωγός όπως συνήθως ονομάζεται, αποτέλεσε το πρώτο υλικό στο οποίο εμφανίζεται υπεραγωγιμότητα στους 92 K. Αυτή η ανακάλυψη οδήγησε στη σύνθεση μιας οικογένειας υλικών με παρόμοια χημική σύσταση με  $T_c$  λίγο πάνω από τους 100 K. Η “υψηλή” τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας είναι πολύ σημαντικό επίτευγμα διότι τέτοια υλικά μπορούν να γίνουν υπεραγώγιμα όταν ψυχθούν με υγρό άζωτο (77 K), ένα σχετικά φτηνό ψυκτικό μέσο. Πάνω από την  $T_c$  το υλικό  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  έχει μεταλλική συμπεριφορά, δηλαδή άγει το ηλεκτρικό ρεύμα με χαμηλή αλλά όχι μηδενική αντίσταση, η οποία αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία.

Μια άλλη σπουδαία ιδιότητα των υπεραγωγίμων υλικών είναι η ικανότητά τους να απωθούν τα μαγνητικά πεδία. Οι υπεραγωγοί μπορούν να θεωρηθούν ως εξαιρετα διαμαγνητικά υλικά, διότι εξωτερικά μαγνητικά πεδία επιφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο σώμα του το οποίο με τη σειρά του δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο ισοδύναμο αλλά με αντίθετη φορά από το εξωτερικό. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως επίδραση Meissner και εξηγεί γιατί μαγνήτες μπορούν να αιωρούνται πάνω από ένα υπεραγωγό.

Ο μηχανισμός της υπεραγωγιμότητας δεν είναι πλήρως κατανοητός και αποτελεί ανοιχτό πεδίο πειραματικής και θεωρητικής μελέτης. Μια κοινή συμφωνία των ερευνών είναι ότι στη κατάσταση της υπεραγωγιμότητας η κίνηση ενός ηλεκτρονίου βοηθάει τη κίνηση ενός έτερου ηλεκτρονίου, ονομαζόμενο ως ζεύγος Cooper.

Η σύνθεση των υλικών όπως είναι το  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  με απευθείας αντίδραση των πρόδρομων ενώσεων είναι μια σημαντική τεχνική της ανόργανης χημείας. Πλεονέκτημα αυτής της σύνθεσης σε στερεά κατάσταση (solid-state) είναι ότι το προϊόν συνήθως προκύπτει σε στοιχειομετρική ποσότητα χωρίς ακαθαρσίες. Οι αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, ωστόσο, λαμβάνουν χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς σε κανονική θερμοκρασία (25 °C) διότι τα άτομα των κρυστάλλων δεν διαχέονται το ένα στο άλλο γρήγορα. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει για παράδειγμα στις αντιδράσεις μέσα σε διάλυμα, διότι οι διαλυμένες ουσίες εκεί έχουν μεγάλη κινητικότητα. Η αργή διάχυση των ατόμων στα στερεά μπορεί να αντιμετωπιστεί με θέρμανση του στερεού σε θερμοκρασία τέτοια ώστε τα άτομα να μετακινούνται γρήγορα μέσα στον κρύσταλλο και να σχηματίζουν νέους –θερμοδυναμικά πιο σταθερούς– δεσμούς σε αποδεκτό χρόνο. Η σύνθεση του  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  απαιτεί θέρμανση των πρόδρομων στερεών σε θερμοκρασία πάνω από τους 900 °C. Τέτοιες συνθήκες είναι τυπικές για πολλές αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση.

Στερεά με μοριακό τύπο  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  έχουν παρασκευαστεί και είναι σταθερά για μια περιοχή στοιχειομετρίας του οξυγόνου  $6 \leq x < 7$ . Συνήθως στις υψηλές θερμοκρασίες απουσία του οξυγόνου σχηματίζεται το στερεό με  $x=6.5$ . Η στοιχειομετρία του οξυγόνου στο προϊόν  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  είναι πολύ σημαντική και επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα τη θερμοκρασία  $T_c$ .



Εάν η στοιχειομετρία των ατόμων Y, Ba και Cu δεν είναι ακριβώς ίση με 1:2:3 ή τα αρχικά υλικά δεν είναι καλώς αναμειγμένα, τότε μπορεί να σχηματιστούν παραπροϊόντα (ακαθαρσίες) όπως οι μη υπεραγώγιμες κρυσταλλικές φάσεις  $\text{BaCuO}_2$  και  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (πράσινο στερεό).

### Πειραματικό μέρος

Ζυγίστε επακριβώς 225.8 mg (1mmol)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 789.4 mg (4mmol)  $\text{BaCO}_3$  και 477.4 mg (6 mmol)  $\text{CuO}$  (**Προσοχή:** οι ενώσεις  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  και  $\text{CuO}$  είναι βλαβερές και καρκινογόνες αν εισπνευσθούν. Σχετική μέριμνα πρέπει να ληφθεί ώστε να αποφευχθεί κάθε εισπνοή της σκόνης). Παρατηρήστε ότι η μοριακή αναλογία των ατόμων Y:Ba:Cu που ζυγίσατε είναι ίση με 1:2:3. Προσθέστε αυτά τα υλικά σε ένα αχάτινο γουδί και κονιορτοποιήστε καλά τα στερεά μέχρις ότου γίνουν μια ομοιόμορφη και λεπτεπίλεπτη σκόνη (15 min περίπου). Η τελική σκόνη θα πρέπει να είναι χρώματος γκρι χωρίς μεγάλα συσσωματώματα ή σβόλους. Χρησιμοποιήστε την υδραυλική πρέσσα και μορφοποιήστε τη λεπτεπίλεπτη σκόνη σας σε λεπτό δισκίο εφαρμόζοντας πίεση  $1 \text{ ton cm}^{-2}$  (**Προσοχή:** η πίεση δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από  $1 \text{ ton cm}^{-2}$  διότι το αέριο  $\text{CO}_2$  που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στο δισκίο). Μεταφέρετε το δισκίο με τη βοήθεια μιας πλαστικής λαβίδας μέσα σε ένα προζυγισμένο χωνευτήριο αλουμίνιας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και υπολογίστε το βάρος του. Έπειτα τοποθετήστε το χωνευτήριο μέσα σε έναν κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών και θερμάνετε στους  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  για 10 h στον αέρα με ρυθμό θέρμανσης και ψύξης  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

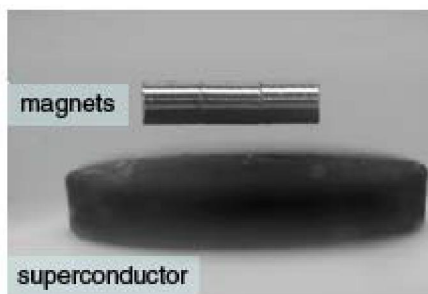


**Σχήμα 1.** Διάγραμμα ροής σύνθεσης και χαρακτηρισμού του υπεραγώγιμου υλικού  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . α) λείανση, β) σχηματισμός λεπτού δισκίου σε πρέσσα, γ) θέρμανση στους  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  και έλεγχος της επίδρασης Meissner.

Μετά το πέρας της αντίδρασης, ψύξτε το δείγμα σε θερμοκρασία δωματίου και μετρήστε το βάρος του. Το δείγμα θα πρέπει να μοιάζει με μαύρη συμπαγή μάζα.

### ***Επίδραση Meissner***

Με μια πλαστική λαβίδα τοποθετήστε το δισκίο στο κέντρο ενός πλαστικού δοχείου. Με την ίδια λαβίδα τοποθετήστε μια μικρή ράβδο ανάδευσης πάνω στο δισκίο και προσεκτικά προσθέστε ποσότητα υγρού αζώτου (77K) τόση ώστε να καλύψει το δισκίο (**Προσοχή:** το υγρό άζωτο μπορεί να προκαλέσει σοβαρά κρυοπαγήματα). Μόλις η θερμοκρασία του υπεραγωγού γίνει μικρότερη από την  $T_c$ , η μαγνητική ράβδος θα αρχίσει να αιωρείται. Με μια πλαστική λαβίδα θα μπορείτε να κάνετε τη μαγνητική ράβδο να περιστρέφεται.



**Σχήμα 2.** Αιώρηση τριών μαγνητικών ράβδων πάνω από το υπεραγώγιμο υλικό  $YBa_2Cu_3O_7$  εμποτισμένο σε υγρό άζωτο (77 K).

Μετά το πέρας της άσκησης καθαρίστε το χώρο εργασίας σας και φυλάξτε το υλικό σας μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο. Καθαρίστε τη μεταλλική μήτρα της πρέσσας με νερό και αλκοόλη και το χωνευτήριο αλουμίνιας με υδατικό διάλυμα 6 M νιτρικού οξέως ή 6 M υδροχλωρικού οξέως.

### **Ερωτήσεις**

1. Υπολογίστε τη διαφορά βάρους μετά την έψηση των πρόδρομων στερεών μέσα στο χωνευτήριο και προσδιορίστε την τιμή του  $x$  στο μοριακό τύπο  $YBa_2Cu_3O_x$  του υλικού σας.
2. Προσδιορίστε την οξειδωτική κατάσταση όλων των ατόμων στα στερεά  $YBa_2Cu_3O_7$  και  $Y_2BaCuO_5$ .

## **Βιβλιογραφία**

T.L. Brown, H.E. Jr. LeMay, B.E. Bursten, *Chemistry, the Central Science*, 10th ed., Pearson, Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2006, p491–494.

J.-L. She, R.-S. Liu. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 825