

## Versuch F1

# Darstellung und Charakterisierung des Hochtemperatursupraleiters Yttrium-Barium-Cuprat ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} = \text{YBCO-123}$ )

### Einleitung

Das Phänomen der Supraleitung hat schon seit langer Zeit eine enorme Anziehungskraft auf Physiker, Chemiker und andere Naturwissenschaftler ausgeübt. So findet sich kein anderes wissenschaftliches Phänomen, für das derart viele Nobelpreise vergeben wurden. Der letzte beispielsweise im Jahre 2003 an Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg und Anthony J. Leggett im Fach Physik. Auch die Geschichte des Institutes für Anorganische Chemie ist eng mit der Entwicklung von Supraleitern verknüpft, da derartige Verbindungen hier über längere Zeit hin untersucht wurden. Darüber hinaus gehören Supraleiter zu typischen Festkörperverbindungen, eine Disziplin, die auch heute noch in Kiel intensiv bearbeitet wird. Dabei sind Supraleiter nicht ausschließlich von akademischen Interesse, sondern auch von großer technologischer Bedeutung. Schon heute werden diese beispielsweise in Kernspintomographen verwendet um genau Bilder von Organen zu erhalten, ohne den Patienten schädlicher Röntgenstrahlung auszusetzen oder es werden magnetische Detektoren gebaut, mit denen nach Bodenschätzen gesucht wird.

Die Geschichte der Supraleitung geht auf das Jahr 1908 zurück. Zu dieser Zeit gelang es dem Niederländer Heike Kamerlingh Onnes (Abbildung 1) Helium zu verflüssigen. Damit konnten zum ersten Mal Experimente nahe dem absolutem Nullpunkt durchgeführt werden. Einige Jahre später fand Kammerlingh Onnes, dass der elektrische Widerstand von Quecksilber unterhalb von 4.2 K verschwindet (Abbildung 1). Diese neuartige Zustand wurde von ihm als der "Supraleitfähige Zustand" bezeichnet. Für diese Entdeckung erhielt Onnes im Jahre 1913 den Nobelpreis für Physik.

Die Temperatur, bei der der elektrische Widerstand verschwindet wird Sprungtemperatur oder kritische Temperatur genannt. Oberhalb davon verschwindet die Supraleitung wieder und es tritt normale elektrische Leitung auf. Die Supraleitung geht im übrigen auch verloren, wenn die Stromstärke einen kritischen Wert ( $I_c =$  kritische Stromstärke) überschreitet, was insbesondere die technische Nutzung vieler Materialien für bestimmte Anwendungen ausschließt. Da ein fließender Strom auch automatisch ein Magnetfeld erzeugt, geht die Supraleitung auch dann verloren, wenn die magnetische Feldstärke einen kritischen Wert, die sog. kritische Magnetfeldstärke ( $H_c$ ) überschreitet.

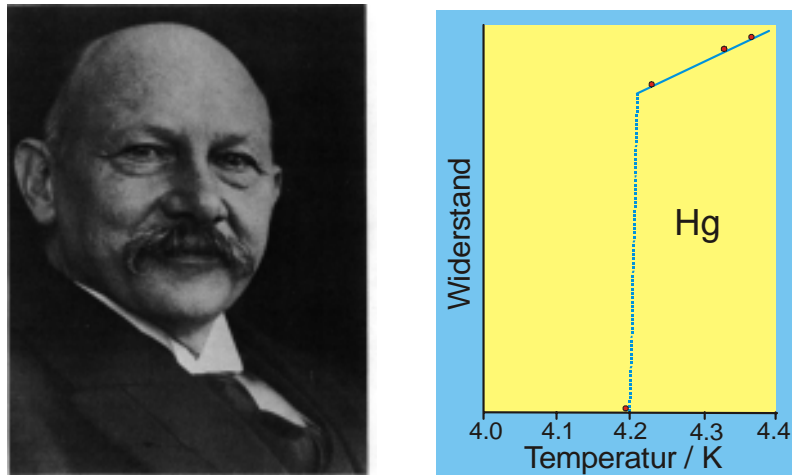


Abbildung 1: Heike Kamerlingh Onnes (links) und Widerstands-Temperaturkurve für Quecksilber (rechts).

Hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften von Supraleitern ist zu erwähnen, dass unterhalb der Sprungtemperatur die magnetische Suszeptibilität dramatisch abnimmt und negativ wird (Abbildung 2: links). Ein Verhalten, welches dem eines starken Diamagneten entspricht. Dabei werden die magnetischen Feldlinien nahezu vollständig aus dem Innern der sog. Typ1-Supraleiter verdrängt, was beispielsweise dazu führt das eine Supraleitertablette unterhalb der Sprungtemperatur über einem Magneten schweben kann (Abbildung 2. rechts). Oberhalb von  $T_c$  verhält sich ein Supraleiter paramagnetisch.

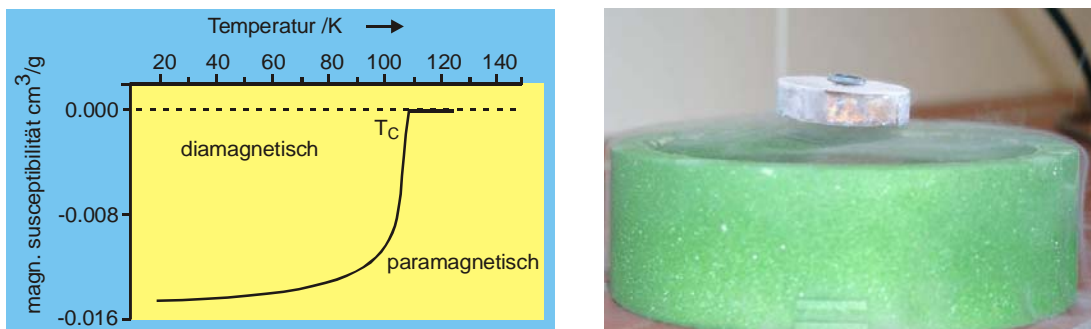


Abbildung 2: Magnetische Suszeptibilität eines Supraleiter als Funktion der Temperatur (links) und Schweben einer Supraleitertablette über einem Permanentmagneten (rechts).

In der Folge der Entdeckung von Kamerlingh Onnes eine Vielzahl chemischer Verbindungen hinsichtlich von Supraleitung untersucht, doch die anfängliche Euphorie verblasste relativ schnell, da alle Stoffe sehr niedrige Sprungtemperaturen zeigten.

Dies änderte sich im Jahre 1986 schlagartig, da der Schweizer Alexander Müller sowie der Deutsche Georg Bednorz von der IBM in Zürich über Verbindungen der Zusammensetzung  $La_xBa_{(2-x)}CuO_4$ , sog. Oxocuprate berichteten. Widerstandsmessungen an der Verbindung  $La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$  zeigten, dass diese bereits bei 35 K Supraleitung zeigt (Abbildung 3). Im Jahre 1987 erhielt Müller und Bednorz für diese Entdeckung den Nobelpreis für Physik.

**Possible High Tc Superconductivity  
In the Ba – La – Cu – O System**

**J. G. Bednorz and K. A. Müller**

IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon,  
Switzerland

Received April 17, 1986

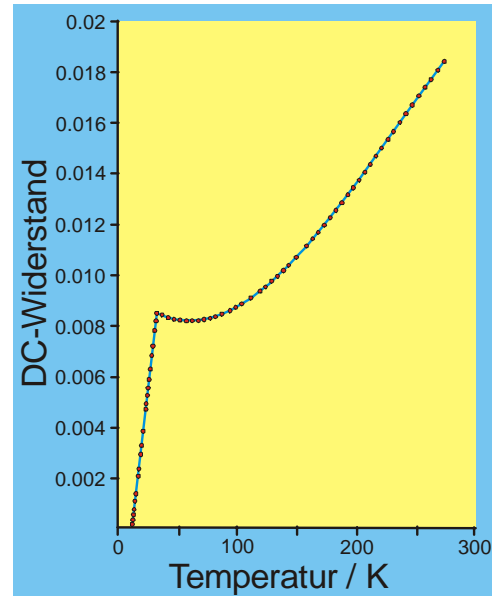
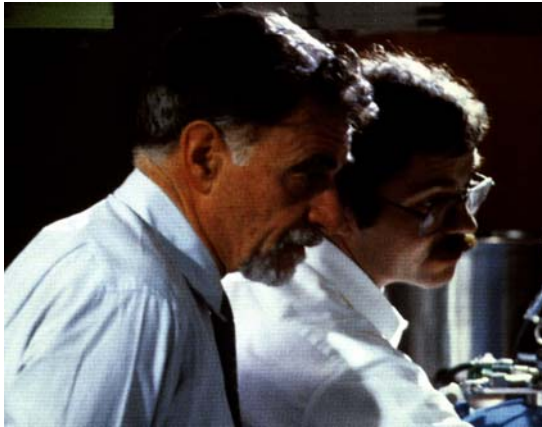


Abbildung 3: Alexander Müller und Georg Bednorz (links) und DC Widerstand einer  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ -Keramik als Funktion der Temperatur (rechts).

In der folgenden Zeit wurde eine Vielzahl von Verbindungen auf der Basis von Kupfer(II)oxid untersucht. Der Durchbruch gelang mit der Entdeckung genau der Verbindung, die Sie in diesem Versuch darstellen sollen. Die Verbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO-123) zeigt nämlich bereits bei 93 K Supraleitung, eine Temperatur, die leicht mit billig herzustellenden flüssigen Stickstoff erreicht werden kann. Damit war das Zeitalter der Hochtemperatursupraleiter geboren.

Was die Kristallstrukturen von Supraleitern betrifft, so besitzen alle bekannten Supraleiter völlig unterschiedliche Kristallstrukturen und das Auftreten von Supraleitung ist daher an keine bestimmte Kristallstruktur gebunden. Die supraleitenden Oxocuprate wie beispielsweise das  $\text{YBaCu}$  bilden Schichtstrukturen, welche von Perowskit-Typ ( $\text{CaTiO}_3$ ) abgeleitet werden können.

Einer der sicherlich am besten untersuchten Verbindungen ist das  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO-123) (Abbildung 4). In der nicht supraleitenden tetragonalen Hochtemperaturform sind die Sauerstoffatomepositionen in den tetragonalen  $\text{CuO}_2$ -Schichten nur partiell, bei  $x = 1$  überhaupt nicht besetzt. Wird diese Verbindung einige Zeit auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt, bildet sich durch Oxidation die supraleitende orthorhombische Tieftemperaturmodifikation mit  $x \approx 0$  und einer geordneten Verteilung der Sauerstoffatome. In dieser Modifikation besetzen die Kupferatome zwei unterschiedliche kristallographische Positionen. In der basalen Ebene einer Pyramide bilden diese die leitenden Schichten und in der anderen Position bilden diese gemeinsam mit 4 Sauerstoffnachbarn Ladungsreservoirs. Die Leitfähigkeit ist parallel zu den leitfähigen Schichten höher als senkrecht dazu. Die Kupferatome in diesen Schichten haben eine formale Oxidationszahl von +2 und sind umgeben von Ladungsreservoirs in den die Kupferatome eine

formale Oxidationszahl von +3 aufweisen. Der Ladungsausgleich zwischen diesen Kupferatomen spielt eine enorme Rolle. Der bei weitem wichtigste Parameter ist jedoch der Sauerstoffgehalt und die Ordnung der Sauerstoffatompositionen. Für  $x = 0$  beträgt die kritische Temperatur 90 K und für  $x = 0.25$  60 K. Wenn  $x > 0$ , geht die Supraleitung verloren.

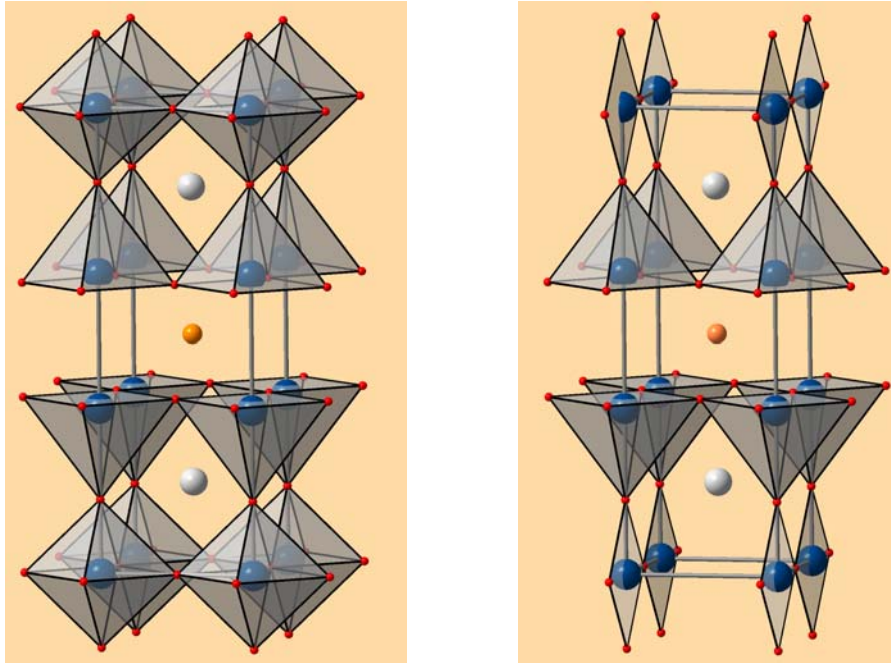


Abbildung 4: Kristallstruktur der tetragonalen (links) und der orthorhombischen Modifikation (rechts) von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Die Darstellung der Oxokuprat-Supraleiter kann beispielsweise relativ einfach durch Erhitzen geeigneter Kombinationen der entsprechenden Metalloxide, Metallhydroxide oder Metallcarbonate erfolgen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Temperaturbehandlung der gut gemischten Ausgangsverbindungen. So ist beispielsweise zur Darstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO-123) ein spezielles Temperaturprogramm notwendig, in dem zwischen 800-950°C zunächst die Bildung der Verbindung erfolgt, die dann jedoch in der nicht supraleitenden, tetragonalen Hochtemperaturmodifikation mit  $x = 1$  vorliegt. Wird die Probe einige Zeit bei 500°C getempert, oder langsam auf Temperaturen von rund 380°C abgekühlt, erfolgt bei Sauerstoffaufnahme der Übergang in die supraleitende orthorhombische Tieftemperaturmodifikation.

Bei dieser Synthesemethode handelt es sich um eine typische Festkörpersynthese bei der pulverförmige Edukte bei hohen Temperaturen in geeigneten Gefäßen zur Reaktion gebracht werden (keramische Methoden). Auch wenn die Thermodynamik selbst bei Raumtemperatur ein bestimmtes Produkt favorisiert sind dennoch hohe Temperaturen für akzeptable Reaktionsraten notwendig. Die Reaktionsgeschwindigkeit wäre ganz einfach zu langsam.

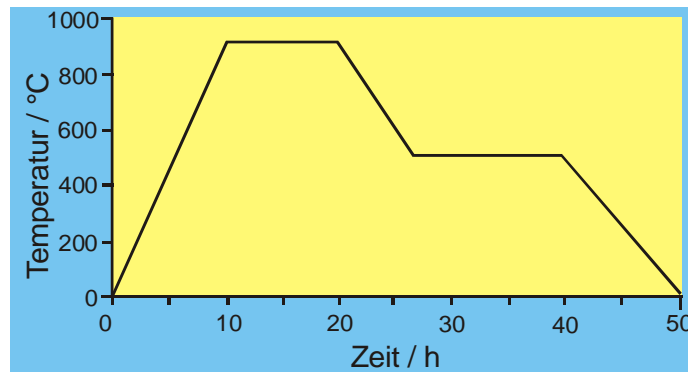


Abbildung 5: Mögliche Temperatur-Zeit-Kurve zur Darstellung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Darüberhinaus gibt es bei Festkörpersynthesen eine ganze Reihe zusätzlicher Parameter, welche die Reaktion beeinflussen. Dies soll anhand eines einfachen Beispiels kurz erläutert werden: Gehen wir einfach mal davon aus, dass zwei feste Edukte A und B zu einem Produkt C reagieren. Die Reaktion wird an der Grenzfläche zwischen A und B beginnen und zur Bildung eines Kristallkeims von C führen (Abbildung 6). Die Edukte A und B werden dabei über Diffusion nachgeführt. Aufgrund der Bildung von C bilden sich zwei Grenzflächen (A|C und C|B), durch die die Edukte A und B diffundieren müssen. In dem Maße, in dem die Produktschicht dicker wird, wird die Diffusion von A und B und damit die Produktbildung zunehmend erschwert. Die Reaktionsrate hängt hier von folgenden Parametern ab:

- Kontaktfläche zwischen A und B, d. h. der Oberfläche der Edukte
- Keimbildungsrate der Produkte
- Diffusionsrate (Diffusionsgeschwindigkeit) durch die Edukt und die Produktphase

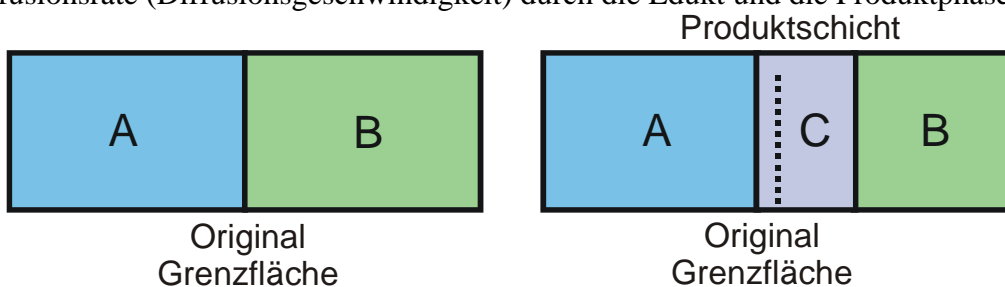


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Reaktionsablaufs zweier fester Edukte A und B zu einem festen Produkt C.

Da die Diffusionsrate mit zunehmender Temperatur ansteigt, wird offensichtlich, dass eine derartige Synthese bei möglichst hohen Temperaturen durchgeführt werden muss. Darüberhinaus müssen die Edukte vor der Reaktion gut gemischt werden, da die Reaktionswege zwischen den einzelnen Pulverpartikeln sehr groß werden. Zur Erhöhung der Reaktionsrate muss auch die Oberfläche der Reaktanden möglichst groß und diese daher ausreichend gemahlen werden. Zur Erhöhung der Reaktionsrate können die Reaktanden auch vor der Reaktionen in Pellets gepresst werden. Was die Nukleation (Keimbildung) betrifft, so

geschieht diese meist leichter wenn eine strukturelle Verwandtschaft zwischen dem Produkt und mindestens einem Edukt auftritt.

Neben den oftmals langen Reaktionszeiten haben die keramischen Methoden oftmals weitere Nachteile. So kann beispielsweise zum Erreichen akzeptabler Reaktionsraten die Temperatur nicht beliebig erhöht werden, da es zum Verdampfen ein oder mehrerer Reaktionspartner kommen kann. Auch sind oftmals keine geeigneten Reaktionsbehälter für derart hohe Temperaturen verfügbar. Weiterhin kann eine Temperaturerhöhung dazu führen, dass ein anderes als das gewünschte Produkt thermodynamisch bevorzugt und somit gebildet wird. Es ist daher oftmals nicht einfach bei Festkörpersynthesen zu homogenen Produkten zu gelangen. Auch in diesem Versuch kann es vorkommen, dass das Produkt noch mit geringen Mengen an anderen Verbindungen verunreinigt ist, was im übrigen die Supraleitfähigkeit kaum beeinflusst.

### Literatur

F. Schwaigerer, B. Sailer, J. Glaser, H.-J. Meyer, Chemie in unserer Zeit, 36, 108 (2002).

### Aufgaben

1. Darstellung des Hochtemperatursupraleiters Yttrium-Barium Cuprat durch Hochtemperatursynthese.
2. Berechnung eines Diffraktogramms für die orthorhombische Form von Yttrium-Barium-Cuprat aus Einkristallstrukturdaten, welche der ICSD entnommen wurden.
3. Identifizierung und Homogenitätsbestimmung des Produktes durch Röntgenpulverbeugung sowie durch anschließenden Vergleich des experimentellen und des aus Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramms.
4. Ausführung des Schweberversuches zum Nachweis der Supraleitfähigkeit des hergestellten Materials.

Chemikalien	Formel	Symbole	R-Sätze	S-Sätze
Yttriumoxid	$Y_2O_3$			
Bariumhydroxid-Octahydrat	$Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$	C	20/22-34	26-36/37/39-45
Kupfer(II)oxid	CuO	Xn	22	22
Petroleumbenzin (40-60°C)		F, Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-62

### Sicherheitshinweise

Bariumhydroxid-Octahydrat ist giftig und staubt. Das Mischen und Mahlen sollte daher im Abzug erfolgen. Petroleumbenzin ist sehr feuergefährlich.

## **Durchführung**

### *1. Darstellung von Yttrium-Barium-Cuprat*

Wählen Sie die Einwaage an Edukten in der Art, dass 6 g des Supraleiteres gebildet werden. Sie haben dann genügend Material um eine Tablette zu pressen und das Produkt durch Röntgen-Pulverbeugung zu charakterisieren.

Die Edukte werden im Abzug zusammen mit Petroleumbenzin in einem Porzellanmörser zu einem dünnen homogenen Brei vermischt. Anschließend läßt man das Petroleumbenzin im Abzug so lange abdampfen, bis die Mischung trocken und rieselfähig ist. Diese wird nun bis zur Gewichtskonstanz in einer Teflonschale bei 150°C im Trockschrank getrocknet, um das Kristallwasser aus dem Bariumhydroxid zu entfernen.

Der getrocknete Kuchen wird nun mit einem Mörser im Abzug zu einem feinen Pulver verrieben, in einen Tiegel überführt und im Ofen, ausgehend von Raumtemperatur bei ca. 800-950°C für rund 12h gebrannt.

Nach dem Abkühlen wird das Produkt zur besseren Homogenisierung erneut mit Petroleum verrieben. Nachdem das Petroleum im Abzug abgedampft ist, wird das Produkt in einem Tiegel abermals für rund 12 h bei 800-950°C im Ofen gebrannt.

Nachdem der Tiegel abgekühlt ist, wird die Probe ohne Petroleum nochmals im Mörser verrieben und zu einer Tablette verpresst. Das entsprechende Presswerkzeug erhalten Sie beim Assistenten. Dieser wird mit Ihnen gemeinsam die Tablette pressen.

Die Tablette sowie der Rest der Probe werden im Ofen rund 5 h bei 950°C gebrannt, und die Temperatur anschließend innerhalb von rund 2 h auf 380°C erniedrigt. Anschließend wird noch rund 12h, am Besten über Nacht, bei 380°C im Ofen getempert. Dabei wandelt sich die tetragonale Hochtemperaturform unter Sauerstoffaufnahme in die supraleitende Tief-temperaturmodifikation um.

### *2. Identifizierung und Prüfung der Homogenität durch Röntgenpulverbeugung*

Zur Identifizierung und Homogenitätsbestimmung Ihres Präparates müssen Sie von der pulverförmigen Probe ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufnehmen. Das gemessene Diffraktogramm wird anschließend mit einem Diffraktogramm verglichen, welches Sie aus Einkristallstrukturdaten berechnen müssen. Die entsprechenden kristallographischen Daten entnehmen Sie der ICSD. Für Ihre Verbindung werden sich eine Vielzahl von Datenbankeinträgen finden. Wählen Sie die Struktur von Lippmann et al. aus dem Jahre 2003 (Spgrp. Pmmm) aus. Achten Sie darauf, dass Sie in jedem Fall eine Datei mit Kristalldaten der orthorhombischen Modifikation entnehmen. Sie können auch zunächst mit Hilfe der in WinXpov implementierten Datenbank die Verbindung identifizieren und sich dann die entsprechenden kristallographischen Daten notieren.

*3. Charakterisierung des hergestellten Yttrium-Barium-Cuprats durch Ausführung des Schwebeversuches.*

Dieses Experiment dient zum Nachweis der supraleitenden Eigenschaften des von Ihnen selbst hergestellten Materials. Sie müssen diesen Versuch daher in Gegenwart eines Assistenten ausführen. Von diesem erhalten Sie auch den  $\text{Co}_2\text{Sm}_{17}$ -Magnet.

Hierzu legen Sie Ihre Supraleitertablette in eine Porzellanschale und geben so viel flüssigen Stickstoff hinzu, bis die Tablette gerade bedeckt ist. Warten Sie einige Sekunden, bis die Tablette auf eine Temperatur unterhalb der Sprungtemperatur abgekühlt ist. Setzen Sie nun  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Magneten vorsichtig oberhalb der Supraleitertablette ab, und er beginnt zu Schweben. Tippen Sie den Magneten vorsichtig mit dem Finger an und er beginnt zu rotieren.

---

Achtung! Bei dem  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Magneten und der Supraleitertablette handelt es sich um kermische Stoffe, die leicht zerbrechen. Halten Sie den Magneten nicht in die Nähe metallischer Gegenstände, da Ihnen dieser aus der Hand springen und an dem metallischen Gegenstand zerbrechen könnte.

---

**Protokoll**

Ihr Protokoll sollte folgende Dinge enthalten:

1. Kurze Beschreibung der Darstellung Ihres Präparates.
2. Eine Abbildung des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Beugungsdiagramms Ihrer Probe mit Angaben zur Quelle der Einkristallstrukturdaten, der TIN-Datei und einer kurzen Diskussion des Ergebnisses der Beugungsuntersuchungen.