

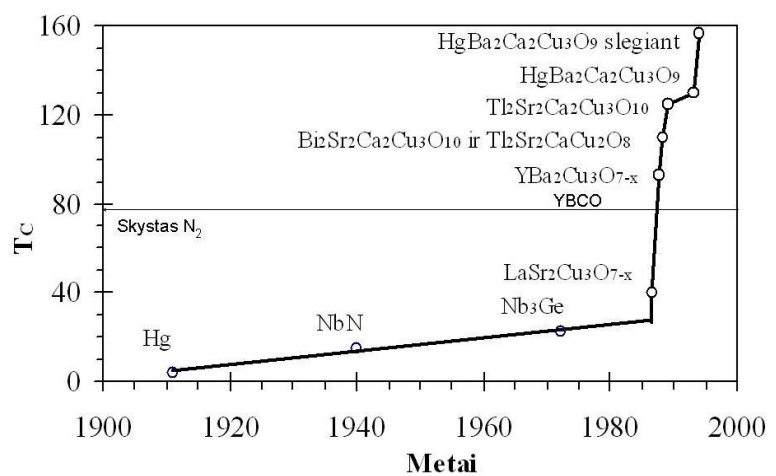
5. AUKŠTATEMPERATŪRIO SUPERLAIDININKO YBa₂Cu₃O_{7-x} SINTEZĖ IR TYRIMAS

Įvadas

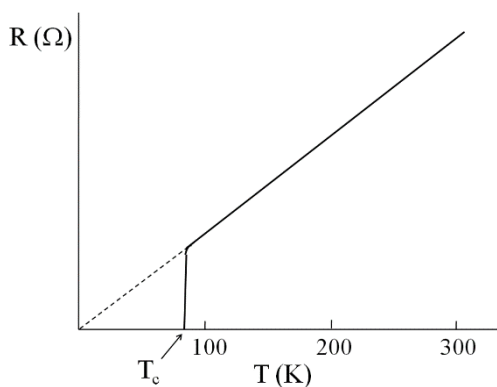
Daugelis metalų, ataušintų iki artimos skysto helio temperatūros (~ 4 K), pereina į superlaidų būvį, t.y. netenka varžos. Superlaidumo reiškinys pirmą kartą buvo užfiksuotas gyvsidabryje, 1911 m. Onesui (H. K. Onnes) suskystinus helį. Vėliau buvo atrasta daug superlaidžių lydinių, kurių krizinė temperatūra (T_c) yra net didesnė nei 20 K (pvz.: Nb₃AlGe - 20,7 K, NbGe - 23,2 K). 1986 m. atrastas superlaidumas varį turinčiose oksidinėse sistemose,

o 1987 m. pavyko susintetinti taip vadinamus aukštatemperatūrinius superlaidininkus (ATS), kurių T_c viršijo skysto azoto temperatūrą (77 K): YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) – 94 K, vėliau Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ – 110 K, Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ – 126 K ir kitus. Aukščiausios krizinės temperatūros nustatytos gyvsidabri turinčiuose keraminiuose superlaidininkuose (1 pav.). Šiuo metu šie

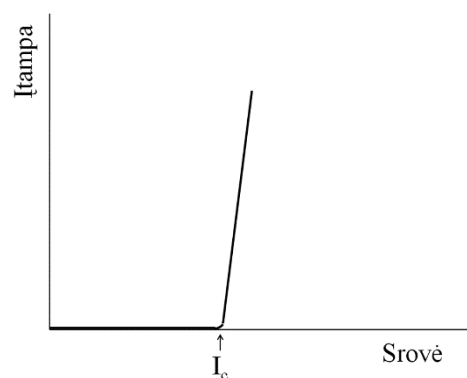
superlaidininkai, ypač YBCO, sintetinami įvairiose formose: keramika, plėvelės, monokristalai, viela, kompozitinės medžiagos. Jų panaudojimo galimybės didžiulės: energijos generavimo, perdavimo ir saugojimo technikoje; galingi elektromagnetai ir motorai;



1 pav. Superlaidininkų krizinės temperatūros T_c augimas

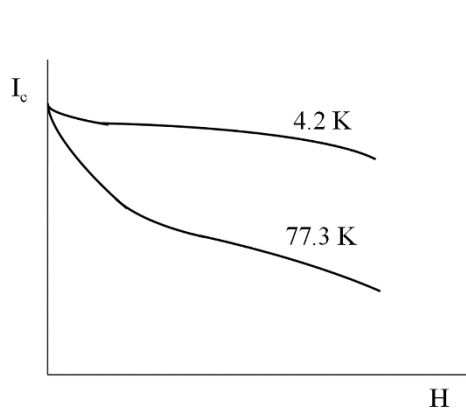


2 pav. Krizinė temperatūra T_c , kurioje medžiaga netenka varžos. Visas virsmo į superlaidų būvį plotis (ΔT_c) išreikšiamas kaip virsmo pradžios ir pabaigos temperatūrų skirtumas.

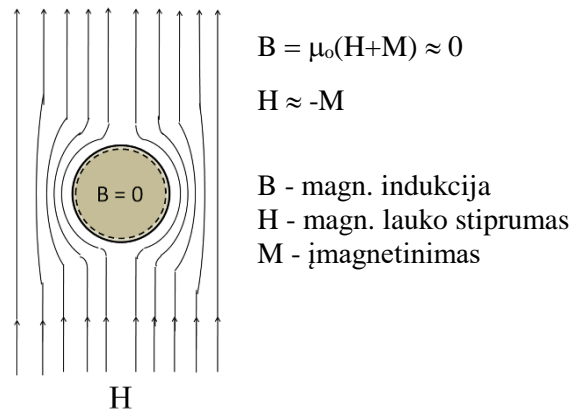


3 pav. Krizinė srovė (I_c), kuri suardo superlaidų būvį. Šiuo metu plonose plėvelėse pasiekiami dideli srovės tankiai (>1 MA/cm², 77 K), msyvioje keramikoje mažesni (~ 10 kA/cm², 77 K).

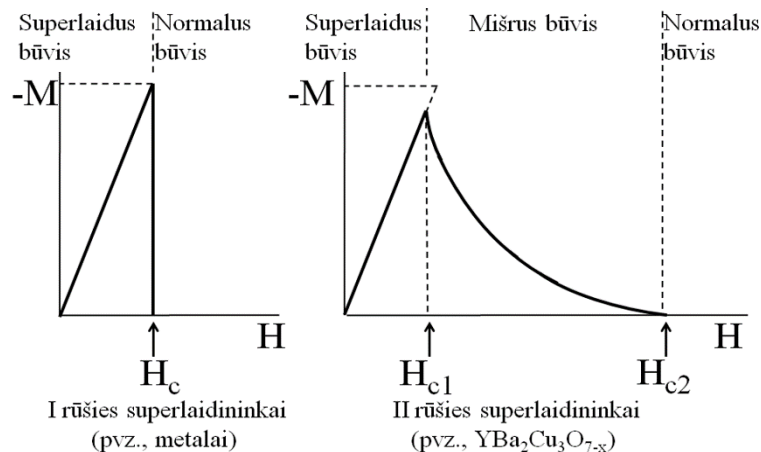
elektromagnetinių laukų ekranai; elektronikoje ir skaičiavimo technikoje, superlaidūs elementarių dalelių greitintuvai; medicinoje (superlaidūs tomografai), superaukšto dažnio technikoje (filtrai, rezonatoriai, perdavimo linijos) ir t.t.



4 pav. Krizinio srovės tankio priklausomybė nuo magnetinio lauko stiprumo.



5 pav. Idealus diamagnetizmas, t.y. magnetinio lauko jėgos linijos praktiškai visiškai išstumiamos iš medžiagos, esančios superlaidžiam būvyje, dėl ko pavyzdys levituoja magnetiniame lauke.



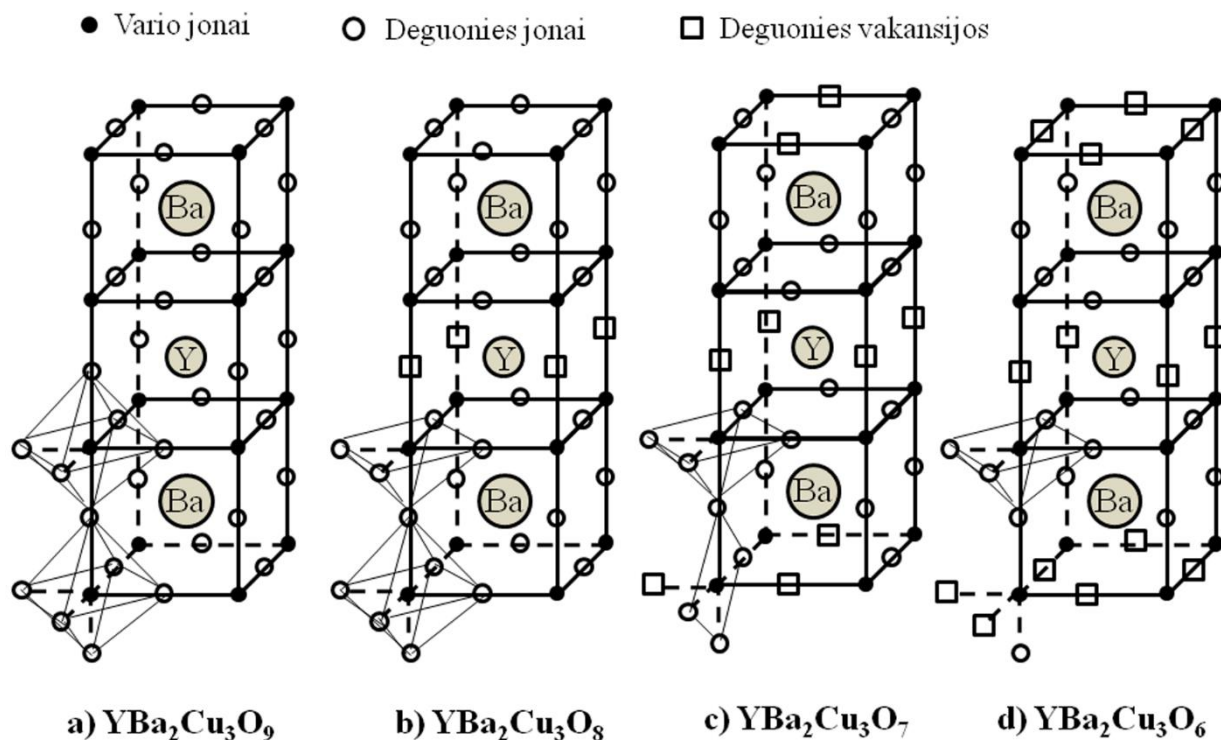
6 pav. Krizinis magnetinis laukas (H_c), kuris suardo superlaidų būvį

Skystas azotas yra žymiai pigesnis už skystą helį, todėl ATS platus pritaikymas tapo jau šių dienų realybe. Pagrindinės superlaidininkų charakteristikos, svarbios jų pritaikymui, yra pateiktos 2-6 paveiksluose. Tai, pavyzdžiui, krizinė temperatūra, krizinė srovė, kriziniai magnetinio lauko stipriai ir kt. Šių parametrų dydžiai, kurie priklauso nuo sintezės metodo ir jo sąlygų, apibūdina ATS kokybę.

7 paveiksle pateikti $YBa_2Cu_3O_n$ perovskito tipo struktūrų elementarių gardelių variantai su įvairiu defektų (deguonies vakansijų) kiekiu:

a) hipotetinio junginio $YBa_2Cu_3O_9$ perovskitinė struktūra be defektų. Visos deguonies jonų pozicijos užimtos. Deguonies stechiometinis koeficientas (deguonies jonų skaičius elementarioje gardelėje) gali būti paskaičiuotas: $4 \times 1/4 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/2 + 4 \times 1/4 + 4 \times 1/4 = 9$. Vario koordinacijos skaičius joje 6.

b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ struktūra, kurioje visos keturios O^{2-} pozicijos Y plokštumoje yra vakansinės ($9-4 \times 1/4 = 8$ deguonies atomai elementarioje gardelėje). Tokia struktūra būtų galima, jei visas Cu būtų Cu^{3+} būvyje ($\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Cu}^{3+}_3\text{O}^{2-}_8$ išlaikomas neutralumo principas). Šioje struktūroje dalis vario jonų turi koordinacijos skaičių 6, kita dalis 5.

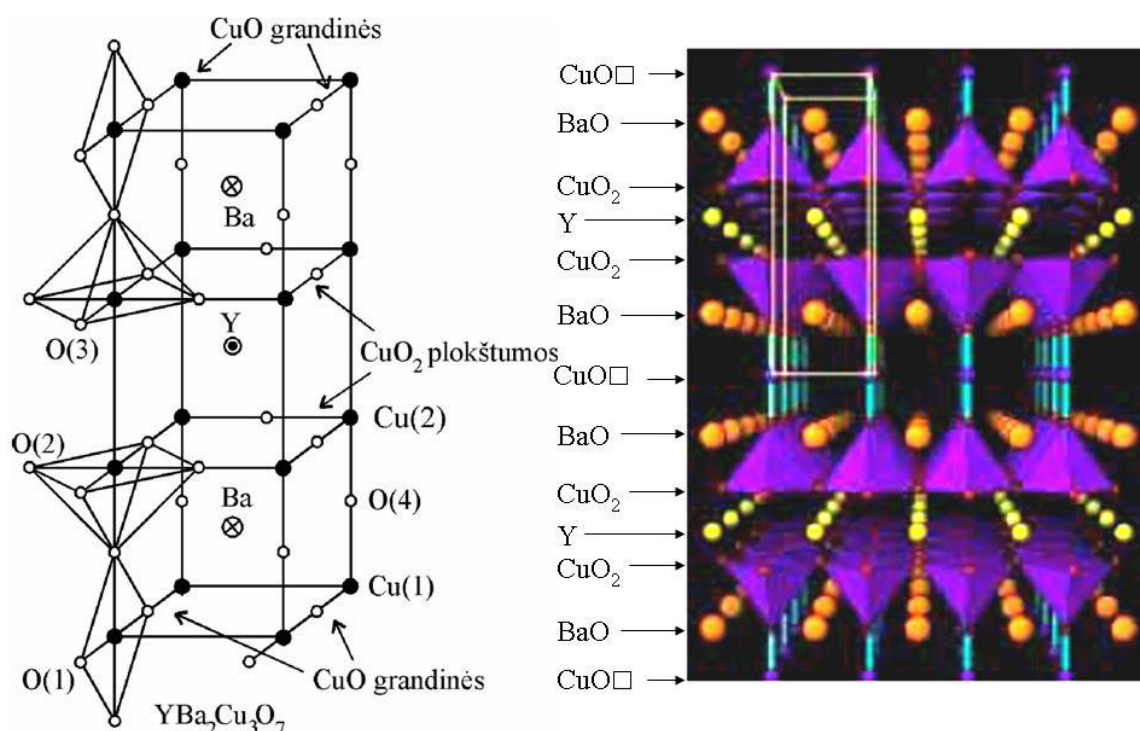


7 pav. Idealizuotos perovskito tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ struktūros

c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ struktūra, kurioje vakansinėmis tampa ir po dvi O^{2-} pozicijas elementarios gardelės bazinėse plokštumose. Tokia formulė ir struktūra galima, kai trečdalis vario atomų yra +3, o du trečdaliai +2 oksidacijos būvyje, t.y. $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Cu}^{2+}_2\text{Cu}^{3+}\text{O}^{2-}_7$. Būtent ši ortorombinė ($a \neq b \neq c$) struktūra, kurios ypatybė yra CuO_2 sudėties sluoksniai (Cu koordinacijos skaičius 5) ir CuO sudėties grandinės (Cu koordinacijos skaičius 4), pasižymi aukštatemperatūriniu superlaidumu. Realiame superlaidininke deguonies vakansijų yra šiek tiek daugiau, nes dalis deguonies pozicijų tampa vakansinėmis ir CuO grandinėse. Tad reali formulė yra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Ortorombinė fazė ir superlaidumas išlieka x-ui didėjant iki $\sim 0,6$ (T_c mažėja didėjant x), ir po to pereina į tetragoninę puslaidininkinę fazę ($a=b \neq c$). Optimalus superlaidumas gaunamas esant artimoms nuliui x reikšmėms, kurios pasiekiamos, gerai įšotinant susintetintą keramiką deguonimi.

d) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ tetragoninės ($a=b \neq c$) puslaidininkinės fazės struktūra, kurioje visos bazinių plokštumų O^{2-} pozicijos yra vakansinės. Šios fazės tikslesnė formulė (išlaikant neutralumo principą) gali būti užrašyta $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Cu}^{2+}_2\text{Cu}^{1+}\text{O}^{2-}_6$.

8 paveiksle pateikta detalesnė superlaidininko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ struktūra ir jos perspektyvinis vaizdas.



8 pav. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ struktūra. Kairėje – elementarioji ortorombinė gardelė, dešinėje – perspektyvinis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gardelės fragmento vaizdas. • -varis, o -deguonis, □ -deguonies vakansijos. Nedideli geltoni rutuliukai – Y^{3+} jonai, didesni oranžiniai – Ba^{2+} jonai, maži mėlyni – Cu jonai ir maži raudoni – O^{2-} jonai. Mėlynos piramidės vaizduoja vario jonus, koordinuotus penkiaais deguonies jonais.

Šio darbo tikslas yra kietfazės sintezės metodu susintetinti $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ir nustatyti gautosios keramikos molinę sudėtį bei ištirti jos savybes.

Darbo eiga

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sintezė

0,003 mol 0,012 mol 0,018 mol 0,006 mol



Pirmiausiai atsveriami 0,003 mol Y_2O_3 , 0,012 mol BaCO_3 ir 0,018 mol CuO . Jų mišinys gerai sumaišomas porcelianiniame grūstuvėlyje ir labai gerai sutrinamas (15-20 min). Sutrinti milteliai suberiami į tiksliai pasvertą porcelianinį tiglį (stengiantis prarasti kuo mažiau medžiagos) Tiglis su medžiaga pasveriamas ir įstatomas į mufelinę krosnį. Ant lapelio, esančio šalia krosnies, užsirašoma pavardė ir grupė bei tiglio pozicija krosnyje (klauskite laboranto). Visų studentų tigliai su medžiagomis bus kaitinami 4 valandas 950°C temperatūroje.

Laborantai išjungs krosnį ir padės tiglius su medžiagomis į eksikatorių ir į kiekvieną tigli įdės lapelį, kam jis priklauso.

Kitą savaitę tigli su medžiaga pasveriamas ir multimetru, laikant matavimo kontaktus kuo arčiau vienas kito (~1÷2 mm), pamatuojama sukietėjusios masės varža. Iš svorio duomenų paskaičiuojamas svorio sumažėjimas Δm , %. Medžiaga perkeliama į grūstuvėlį ir gerai sutrinama. Milteliai supilami į buteliuką, kuris gerai užkemšamas, užklijuojama etiketė (pavardė, data, medžiaga) ir padedama į eksikatorių.

Iš miltelių presu spaudžiamos dvi tabletės (~10÷13 mm diametro, 1,5 – 2,5 mm storio), naudojant abiem tabletėm po 0,75-0,8 g miltelių. Likusieji milteliai paliekami analizei. Abi tabletės įdedamos į iš anksto pasvertą keramikinį indelį ir pasveriamos. Keramikinis laivelis su tabletėmis dedamas į mufelinę krosnį. Ant lapelio, esančio šalia krosnies, užsirašoma pavardė ir grupė bei keramikinio laivelio pozicija krosnyje (klauskite laboranto). Visų studentų tabletės bus kaitinamos 4 valandas 950 °C temperatūroje. Laborantai išjungs krosnį ir padės keramikinius laivelius su tabletėmis į eksikatorių ir į kiekvieną laivelį įdės lapelį, kam jis priklauso.

Po savaitės pasveriamas keramikinis laivelis su tabletėmis, paskaičiuojamas svorio sumažėjimą (%). Išmatuojama tablečių (iš abiejų pusių) varža. Tuomet, kiekviena tabletė pasveriam atskirai, su slankmačiu išmatuojamas jų diametras ir storis bei paskaičiuojamas tankis. Tabletės sudedamos į atskirus buteliukus, jie užkemšami, užklijuojamos atitinkamos etiketės ir padedama į eksikatorių.

Viena tabletė (su didesne varža) gerai sutrinama agatiniame grūstuvėlyje ir atliekama jos miltelių jodometrinių analizė. Kita tabletė (su mažesne varža) naudojama rentgeno spindulių difrakcijos tyrimui. Su ta pačia tabletė, vėliau atliekamas levitacijos bandymas bei išmatuojama krizinė temperatūra (žiūrėti 3 skyrių). Tabletė pasiliekiama kitam laboratoriniam darbui (Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas). **Visi darbo metu gauti mėginiai turi būti išsaugomi ir pateikiami darbo gynimo metu!!!**

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jodometrinė analizė

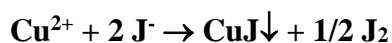
Jodometrinės analizės būdu galima nustatyti $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ santykį superlaidininke (vidutinį Cu oksidacijos laipsnį), tuo pačiu, iš jo paskaičiuoti deguonies kiekį ($y=7-x$ reikšmę formulėje $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$). Šis tyrimas atliekamas taip:

A. Nustatomas bendras Cu^{3+} ir Cu^{2+} kiekis.

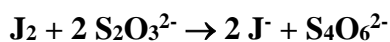
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tikslus kiekis ištirpinamas praskiestoje HCl. Šiuo atveju Cu^{3+} redukuojasi iki Cu^{2+} :



Paveikus tirpalą KJ pertekliumi, visas Cu^{2+} (Cu^{2+} buvęs tirpale ir Cu^{2+} gautas Cu^{3+} redukcijos metu) redukuojamas iki CuJ:



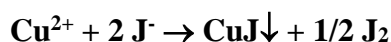
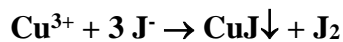
Išsiskyres ekvivalentiškas J_2 kiekis nutitruojamas standartizuotu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu:



Čia vienas molis sunaudoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yra ekvivalentiškas vienam moliui Cu superlaidininke, t.y. sunaudoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kiekis moliais yra lygus **bendram Cu kiekiui, moliais** paimtame tyrimui mėginyje.

B. Nustatomas tik Cu^{3+} kiekis.

Panašus kiekis $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ištirpinamas HCl tirpale, turinčiame jodido jonų. Šiuo atveju Cu^{3+} ir Cu^{2+} oksiduoja J^- iki J_2 . Bendrai išsiskyrusio J_2 ir titravimui sunaudoto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kiekiai yra didesni, negu pirmo titravimo metu:



Skaičiavimas:

Dviejuose titravimuose (A ir B) sunaudotų $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ molių **skirtumas atitinka Cu^{3+} kiekį** moliais, o A titravimo metu – Cu^{2+} ir Cu^{3+} molių sumai.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo standartizavimas (duomenys rašomi atspausdintoje 2 priede pateiktoje lentelėje)

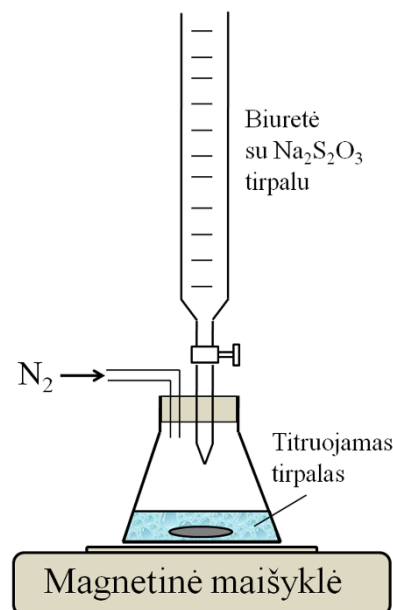
Į stiklinę pipetę įpilama 5 ml standartinio Cu^{2+} tirpalo ir per vamzdelį (8 pav.) pradedamos leisti N_2 dujos (100 padalų dujų srautų reguliatoriaus 4 kanalo rotametre). Trumpam nukeliamas kamštis ir supilama 10 ml šviežiai paruošto tirpalo, turinčio ~ 1,5 g KJ, ir pradedama maišyti tirpalą magnetine maišykle. Titruojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu. Prieš ekvivalentinį tašką (likus 2 - 3 ml iki jo) pridedami 3 - 5 lašai krakmolo tirpalo ir toliau titruojama, kol išnyksta mėlyna tirpalo spalva. Pakartojamas titravimą. Jei gaunami gana gerai sutampantys rezultatai (titranto tūris turi skirtis ne daugiau, kaip 0,2 ml), paskaičiuojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo molinė koncentracija iš dviejų titravimų vidurkio. Jei ne, titruojama trečią kartą.

Superlaidininko titravimas (duomenys rašomi atspausdintoje 2 priede pateiktoje lentelėje)

Jodometrinės analizės metu titruojami du bandiniai: superlaidininko milteliai ir sutrinta superlaidininko tabletė (su didesne varža).

A titravimas.

Iš aliuminio folijos padarytame laivelyje atsveriamas ~150 mg $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ir titravimui skirtoje stiklinėje milteliai ištirpinami 10 ml 1 M HCl. Ant elektrinės plytelės tirpalas švelniai virinamas 1,5 - 2 min. pilnam Cu^{3+} suardymui. Tirpalas ataušinamas, į stiklinę įstatomas kamštis ir pradedamos leisti N_2 dujos. Trumpam pakėlus kamštį, įmetamas magnetinis maišikliukas bei greitai supilama 10 ml šviežio tirpalo, turinčio ~1,5 g KJ. Maišant titruojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu. Titravimas atliekamas du kartus. Jei rezultatai skiriasi daugiau negu 0,2 ml (jeigu masė mėginių nesutampa, reikia perskaičiuoti), titruojama trečią kartą.



8 pav. Titravimo schema

B titravimas.

Kruopščiai pasveriamas naujas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mėginys titravimui. Jei abiejų mėginių svoriai nesutampa, reikės perskaičiuoti tam pačiam kiekiui 10 ml 1 M HCl ir pradedamos leisti azoto dujos. Atsveriamas ~1,5 g KJ, trumpam pakėlus kamštį jis supilamas į stiklinę ir maišoma, kol ištirpsta. Į gautą tirpalą, trumpam pakėlus kamštį, suberiami atsverti superlaidininko milteliai ir toliau maišoma. Nešildant milteliai sunkiai tirpsta, todėl mišinys silpnai pašildomas ant elektrinės plytelės, vis nukeliant ir pamaišant. Šildoma tol, kol juodos nuosėdos išnyksta ir susidaro šviesios CuJ nuosėdos (1 - 2 min., bet neperkaitinama, tirpalas neturi garuoti). Tada, trumpam pakėlus kamštį, įpilama 10 ml distiliuoto vandens, įmetamas magnetinis maišikliukas ir maišoma 1,5 - 2 min. Titruojama $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu (inde visą laiką turi būti palaikoma inertinė atmosfera). Titravimas atliekamas du kartus. Jei rezultatai skiriasi daugiau negu 0,2 ml (jeigu masė mėginių nesutampa, reikia perskaičiuoti), titruojama trečią kartą.

Skaičiavimas:

Apskaičiuojamos n^+ ir y reikšmės formulėje $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, kur n^+ yra vidutinis vario oksidacijos laipsnis. Jei A ir B titravimuose medžiagos masės vienodos, tai A titravimo metu sunaudotas tiosulfato tirpalo tūris (V_1) yra tiesiogiai proporcingas Cu^{3+} ir Cu^{2+} molių sumai, $\Delta V = V_2 - V_1$ - Cu^{3+} kiekiui (mol) o $V_1 - \Delta V$ - Cu^{2+} kiekiui (mol) (v). B titravimo metu sunaudotas titranto kiekis yra V_2 . Tada:

$$n^+ = \frac{3v_{\text{Cu}(3+)} + 2v_{\text{Cu}(2+)}}{v_{\text{Cu}(1+)} + v_{\text{Cu}(3+)}} = \frac{3\Delta V + 2(V_1 - \Delta V)}{V_1} = 2 + \frac{\Delta V}{V_1}$$

Be to, iš A titravimo rezultatų paskaičiuojamas bendras vario kiekis (mol) ir taikant krūvio neutralumo principą, deguonies stechiometrinis kiekis (y) milteliuose. Superlaidininko grynumas įvertinamas iš masės pakitimų kaitinimo metu, juos palyginus su teoriniu. Visi gautieji rezultatai palyginami su teoriniais, EDX analizės, rentgeno fazinės analizės ir padaroma išvada apie superlaidininko grynumą.

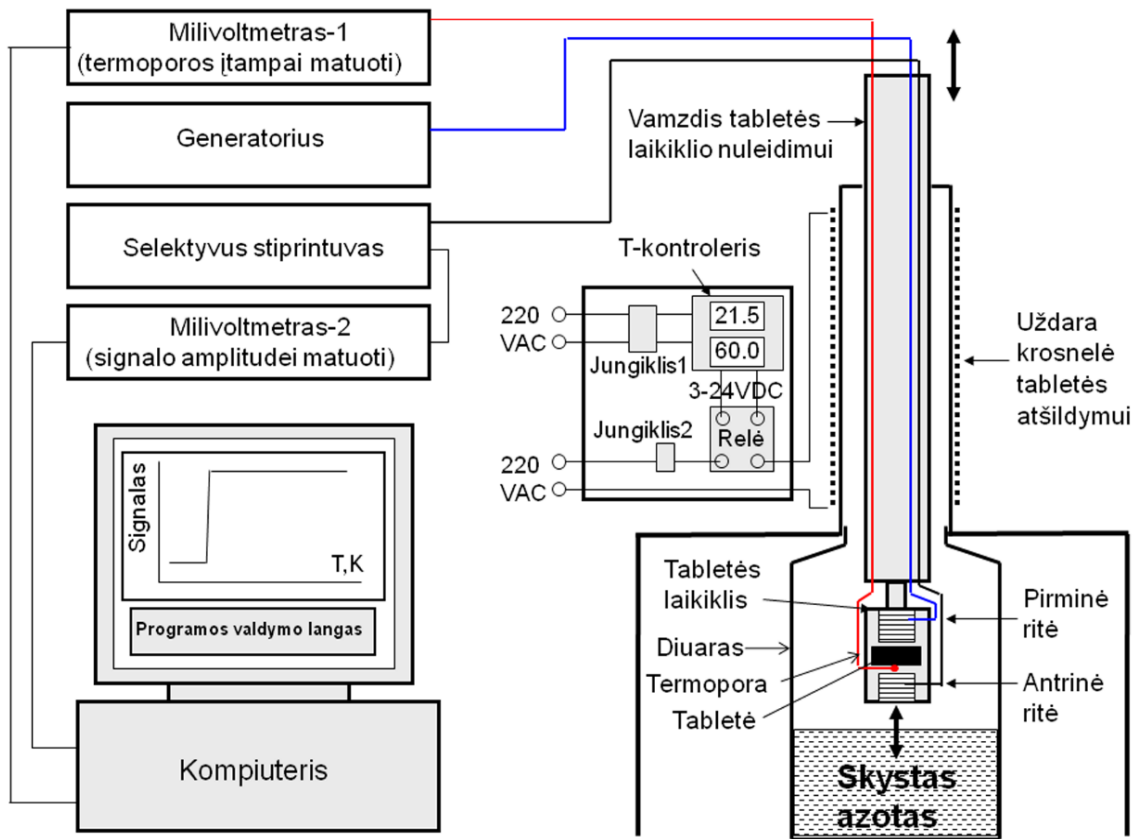
3. YBa₂Cu₃O_{7-x} tablečių krizinės temperatūros nustatymas ir levitacijos reiškinių stebėjimas.

3.1. Matavimo principai ir įranga.

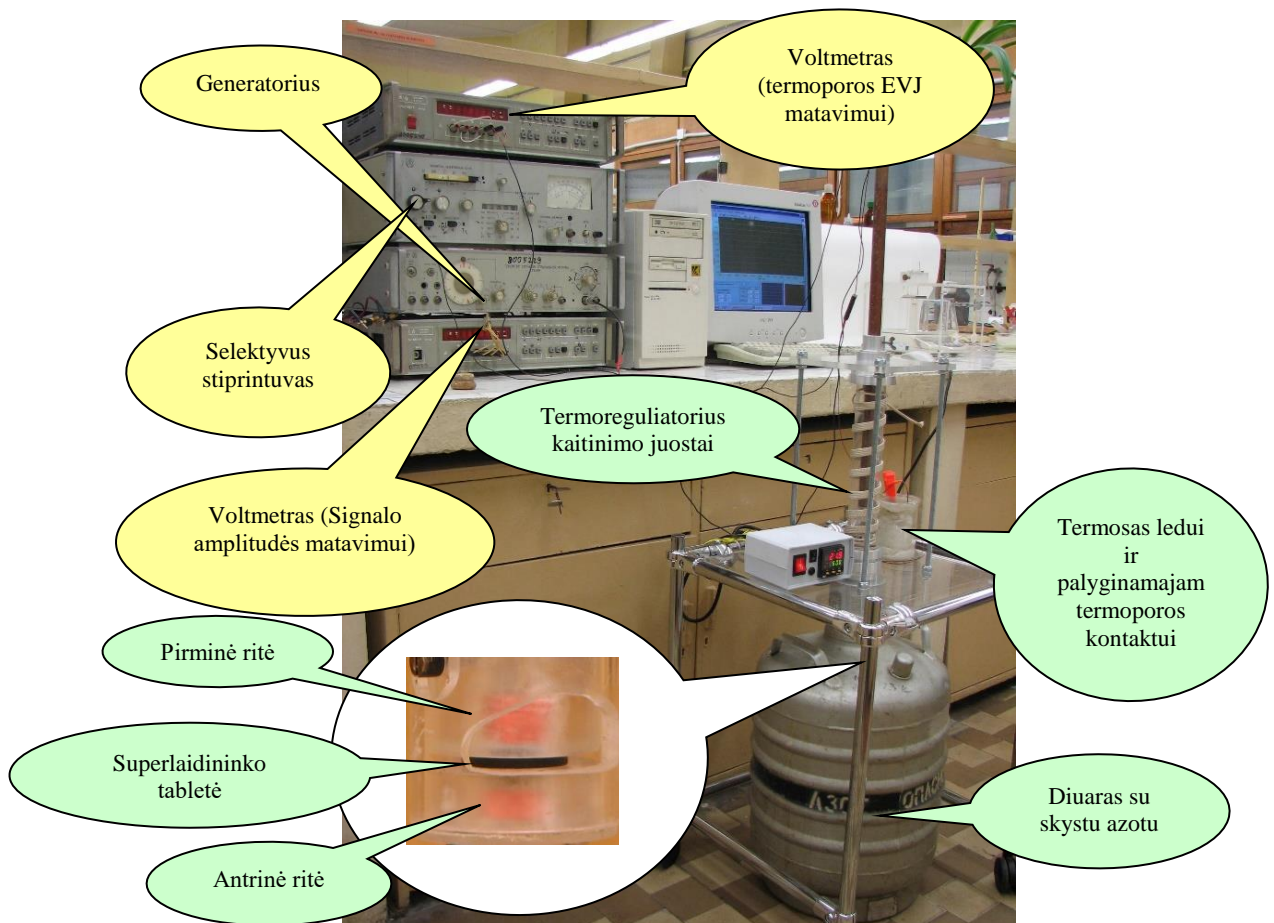
Krizinę temperatūrą galima nustatyti įvairiais būdais. Vienas iš dažniausiai naudojamų tiesioginių būdų yra pavyzdžio varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas keturių kontaktų metodu. Šiuo būdu eliminuojama kontaktinė varža ir matuojamas įtampos kritimas tik medžiagoje (tekant per ją srovei), kuris yra tiesiog proporcingas medžiagos varžai.

Šiame darbe bus naudojamas kitas T_c nustatymo metodas - iš magnetinio lauko ekranavimo matavimų. Matavimo schema ir bendras įrangos vaizdas pavaizduoti 9 ir 10 paveiksluose.

Tabletė įdedama į specialų laikiklį tarp dviejų ritėjų: pirminės – sužadavimo ir antrinės – detektoriaus. Leidžiant per pirminę ritę kintamą srovę, joje generuojamas kintamas magnetinis laukas. Kol tabletė yra normaliam būvyje, magnetinis laukas praeina per ją ir indukuoja kintamą srovę antrinėje ritėje. Kai auštanti virš skysto azoto tabletė pereina į superlaidų būvį, ji tampa idealiu diamagnetiku ir visiškai ekranuoja magnetinį lauką. Tada antrinėje ritėje elektrinis signalas turi išnykti. Kadangi dalis magnetinio lauko linijų apeina tabletę, antrinės ritės signalas realiai visiškai neišnyksta, tačiau jis lieka žymiai mažesnis. Aušinant tabletę (ją artinant prie skysto azoto paviršiaus), vario-konstantano termoporos pagalba nustatoma perėjimo iš normalaus metalinio būvio į superlaidų būvį temperatūra, t.y. temperatūra, prie kurios elektrinis signalas antrinėje ritėje staiga žymiai sumažėja. Matavimas čia bus atliekamas priešinga - šildymo kryptimi. T.y., laikiklis su ritėmis ir tabletė pamerkiama į skystą azotą, po to iškeliamas virš azoto ir leidžiama jam lėtai atšilti, matuojant antrinės ritės signalą ir temperatūrą. Šiuo atveju, atšilus tabletei iki krizinės temperatūros, ji iš superlaidaus būvio pereina į normalų, o antrinės ritės signalas staigiai padidėja.



9 pav. Superlaidininko krizinės temperatūros matavimo schema



10 pav. Superlaidininko krizinės temperatūros matavimo įrangos bendras vaizdas.

Pirminės ritės sužadimui naudojamas kintamos srovės generatorius. Antrinės ritės signalas matuojamas selektyviu stiprintuvu (su amplitudiniu detektoriumi), turinčiu išėjimą į voltmetrą, kuris duomenis persiunčia į kompiuterį. Termopora, kurios suldytas galas (matavimo kontaktas) atremtas į tabletę, o palyginamasis kontaktas pamerktas į indą su tirpstančiu ledu, prijungiama prie kito tikslaus voltmetro. Jo duomenys taip pat perduodami į kompiuterį. Matavimo programa nuskaitytą termoporos termoelektrovaros jėgą perskaičiuoja į temperatūrą pagal šiai termoporai charakteringą temperatūros/EVJ priklausomybės polinomą. Programa duomenis išveda į grafinį langą, kuriame matome brėžiamą grafinę priklausomybę nuo antrinės ritės signalo (y-ašis) ir temperatūros (x-ašis).

Detalus krizinės temperatūros matavimo aprašymas duotas priede.

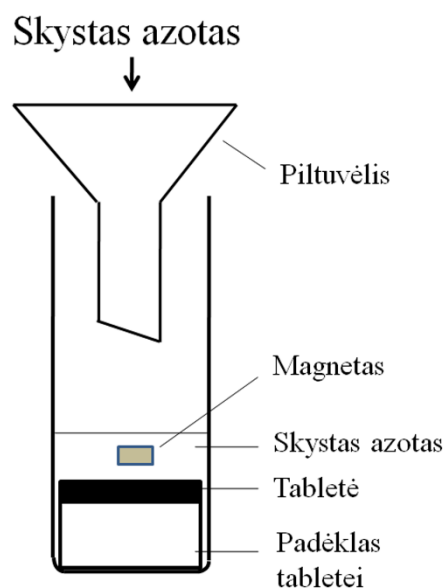
3.2. Levitacijos reiškinio stebėjimas ir apytikris krizinės temperatūros nustatymas

Levitacijos reiškinio stebėjimas ir apytikris krizinės temperatūros nustatymas atliekamas taip:

-Surenkama 11 pav. parodyta sistema.

-Įmetama tabletė, po to mažą neodimio magnetukas (jis turi gulėti ant tabletės paviršiaus apytikriai jos viduryje).

- Samteliu pasemiamas iš diuaro skystas azotas ir jį pila (per piltuvėlį) į mėgintuvėlį ant tabletės tol, kol po intensyvaus garavimo periodo mėgintuvėlyje liks skysto azoto sluoksnis. Jei tabletė yra superlaidi skysto azoto temperatūroje, jai atšalus magnetukas pakils ir levituos tol, kol visas skystas azotas išgaruos ir atšilusi tabletė grįš į normalų būvį (magnetukas nukris ant tabletės). Apytikriai įvertinamas levitacijos aukštis (mm). Jeigu magnetukas nepakyla virš tabletės, ji nėra superlaidi skysto azoto temperatūroje.



11 pav. Levitacijos bandymo įrangos schema

4. Rentgeno spindulių difrakcijos ir elementinės sudėties tyrimai

Išmatuojama susintetintos tabletės (su mažesne varža) Rentgeno spindulių difraktograma. Atliekama fazinė analizė. Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (susintetintos $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ tabletės difraktograma ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai bei fazinės sudėties diagrama) ir duodami pasirašyti laborantui arba

dėstytojui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo. Taip pat, atliekamas tabletės elementinės sudėties tyrimas (EDX) ir išsisaugomi gautieji duomenys.

Darbo rezultatai išsamiai aprašomi, palyginami tarpusavyje ir padaromos išvados. Galutiniai matavimų ir skaičiavimų rezultatai pateikiami tokios lentelės formoje:

| Medžiagos forma | Milteliai po I kaitinimo | I tabletė | II tabletė |
|---|--------------------------|-----------|------------|
| Δm^* po kaitinimo, % | + | + | + |
| R, Ω | + | + | + |
| Tabletės masė, g; storis, mm | | + | + |
| Tankis d, g/cm ³ | | + | + |
| Jodometrinis titravimas: m, g; V ₁ ir V ₂ , ml | + | + | |
| Formulė YBa ₂ Cu ₃ ⁿ⁺ O _y | + | + | |
| Formulė iš EDX, Y:Ba:Cu | | | + |
| Dominuojanti fazė iš XRD | | | + |
| Priemaišinės fazės iš XRD | | | + |
| T _c , ΔT_c , K | | | + |
| Levitacijos aukštis, mm | | | + |

*Palyginti su paskaičiuotu teoriniu masės pokyčiu ir padaryti išvadą apie gautos medžiagos grynumą.

4. Klausimų temos darbo gynimui

Svarbiausios superlaidininkų savybės ir pritaikymo sritys.

Termoporos, veikimo principas, svarbiausios charakteristikos. Kiti temperatūros jutikliai.

Žemos temperatūros, jų gavimas ir matavimas. Suskystintos dujos laboratorijoje.

Keramikos sintezės metodai.

5. Literatūra

1. D.C. Harris, M.E. Hills, T.A. Hewston. Preparation, iodometric analysis, and classroom demonstration of superconductivity in YBa₂Cu₃O_{7-x}, J.Chem.Educ., 1987, V. 64, N 10, p.847.

2. A. Phinyocheep, M. Tang J. Determination of the hole concentration (copper valency) in the high T_c superconductors, J. Chem.Educ., 1994, V.71, N 5, p.A115.

3. ЖВХО им. Г. И. Менделеева, 1989, Т. 34, No 4.

4. G.Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).

5. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons, Chichester-Singapore (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).

Pastabos

- Grūstuvėliai ir tigliai po naudojimo plaunami švaria koncentruota HCl (traukos spintoje).
- Neužmirškite laikinai sustabdyti dujinio azoto srauto tarp titravimų, o pabaigoje užsukti dujas. Rotometro viršutinė rankenėlė skirta tiksliam srauto reguliavimui (jį prisukant srautas didėja), o apatinė - srautui visiškai uždaryti (prisukant) ar atidaryti (atsukant).
- Atsargiai elkitės su skystu azotu (užsipylus jis skaudžiai nudegins odą).
- Pabaigus darbą, tabletę įdedama į uždaromą buteliuką ar biuksiuką, užklijuojama etiketė, kurioje nurodoma pavardė, metai, tabletės varža, T_c (K), formulė su nustatyta tikslia y-o reikšme. Indelis su tablete paliekamas eksikatoriuje.

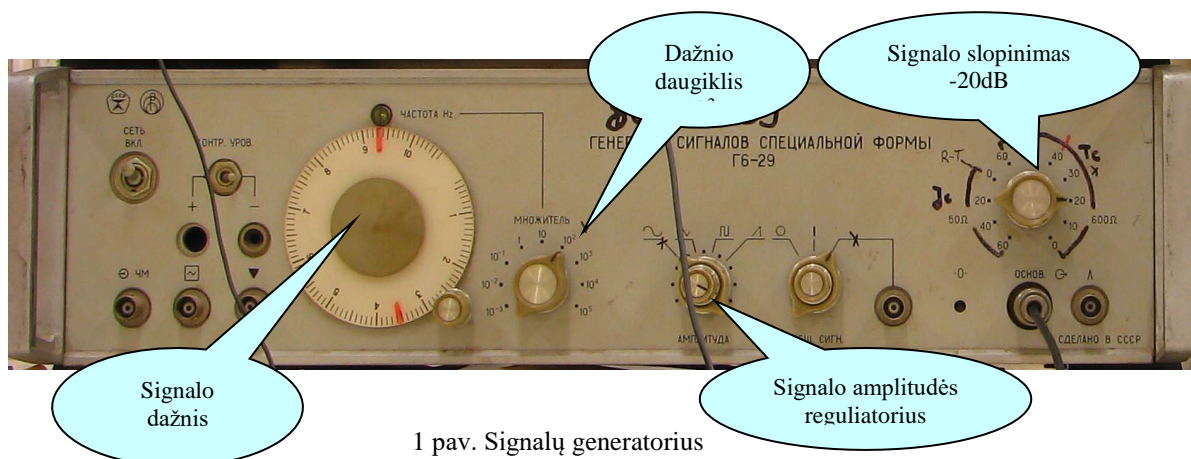
1 priedas

Detalus superlaidininko krizinės temperatūros T_c nustatymo iš magnetinio lauko ekranavimo matavimų aprašymas

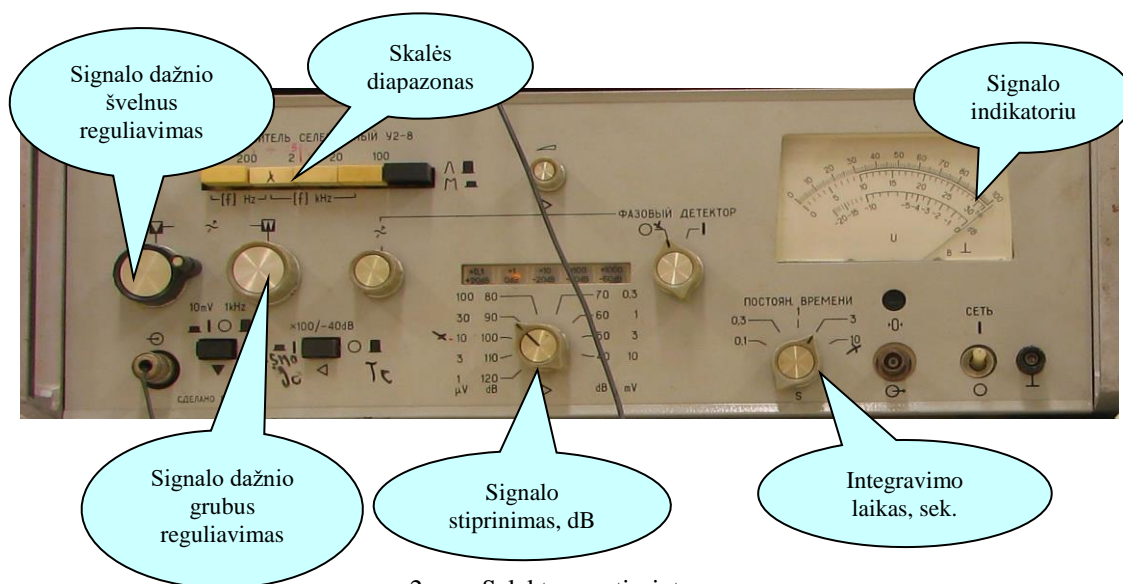
1. Matavimo įrangos paruošimas

(konsultuotis su laborantu ar dėstytoju)

- Įjungiami matavimo aparatai: signalų generatorius, selektyvus stiprintuvas, abu voltmetrai, kompiuteris.
- Pirminės ritės sužadimui naudojamas kintamos srovės generatoriaus generuojamas 800 Hz dažnio signalas. Toks generatoriaus dažnis gaunamas, nustatant „signalų dažnio“ rankenėlę ties 9.4 ir „dažnio daugiklį“ – 10^2 (duotam prietaisui tai atitinka 800 Hz dažnio signalą). Rankenėlė „signalų slopinimas“ turėtų būti padėtyje – 20 dB, „signalų amplitudė“ pasukama pagal laikrodžio rodyklę iki galo. (1 pav).





1 pav. Signalų generatorius

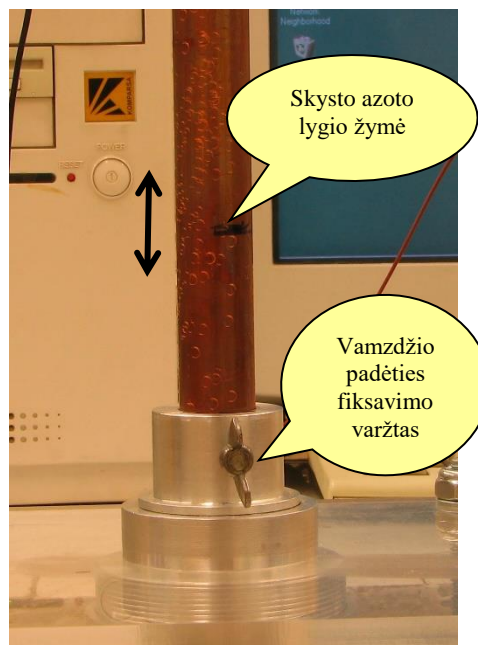


2 pav. Selektivus stiprintuvas

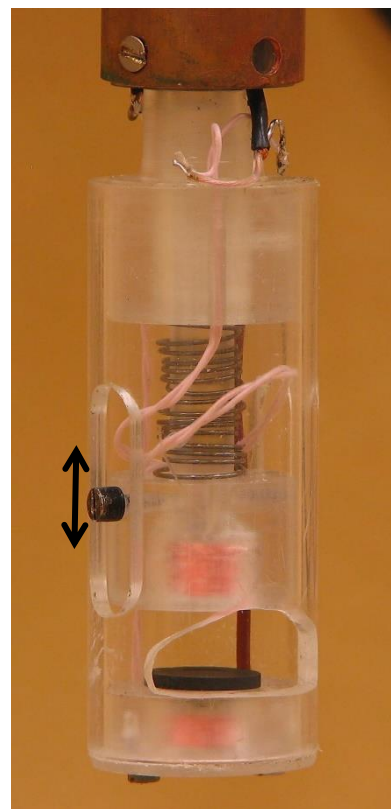
- Antrinės ritės signalas matuojamas selektyviu stiprintuvu (2 pav.) (su amplitudės detektoriumi), turinčiu išėjimą į voltmetrą, kuris duomenis persiunčia į kompiuterį. Selektyvus stiprintuvas dažnio paderinimo rankenėlėmis nustatomas, kad maksimaliai stiprintų 800Hz dažnio signalą. Tam selektyvaus stiprintuvo „skalės diapazonas“ įjungiamas į padėtį – „200Hz - 2kHz“, „signalų stiprinimas“ – padėtyje 90 dB, „integravimo laikas“ - 3 sek. Sukinėjant įėjimo signalo dažnio filtro rankenėlę „signalų dažnio grubus reguliavimas“, surandamas įėjimo signalo dažnis – prietaise dešinėje amplitudę rodančio indikatorius rodyklė atsilenkia į dešinę. Pagal rodyklės atsilenkimą signalo dažnis patikslinamas rankenėle „signalų dažnio švelnus reguliavimas“. Jei signalas per stiprus, t.y., rodyklė išeina už skalės ribų, signalo amplitudė sumažinama generatoriaus (1 pav.) rankenėle „signalų amplitudė“.
- Sukant minėtas rankenėles, pasiekama, kad selektyvaus stiprintuvo parodymų indikatorius rodyklė būtų ties padala ~100.

2. Tc matavimo eiga

- Į termosą pridedama ledo ir įtvirtinamas palyginamasis termoporos kontaktas.
- Kompiuterio ekrane atidaromas TC matavimo programos langas (ekrane turėtų būti nuoroda – „Shortcut to TC v.5.1“, programos versija gali būti ir kita). Programa paleidžiama veikti. Tam su pelyte reikia spustelti programos paleidimo klavišą , kuris yra lango viršuje kairėje, žemiau meniu punkto „Edit“. Šalia paleidimo klavišo turi užsižiebtį programos vykdymo indikatorius .
- Atlaisvinus vamzdžio padėties fiksavimo varžtą ir stumiant vamzdį į apačią (3 pav.), laikiklis su ritėmis nuleidžiamas į padėtį, kurioje būtų patogų į jį įdėti tabletes. Fiksavimo





3 pav. Laikiklio nuleidimo ir pakėlimo įtaisai.



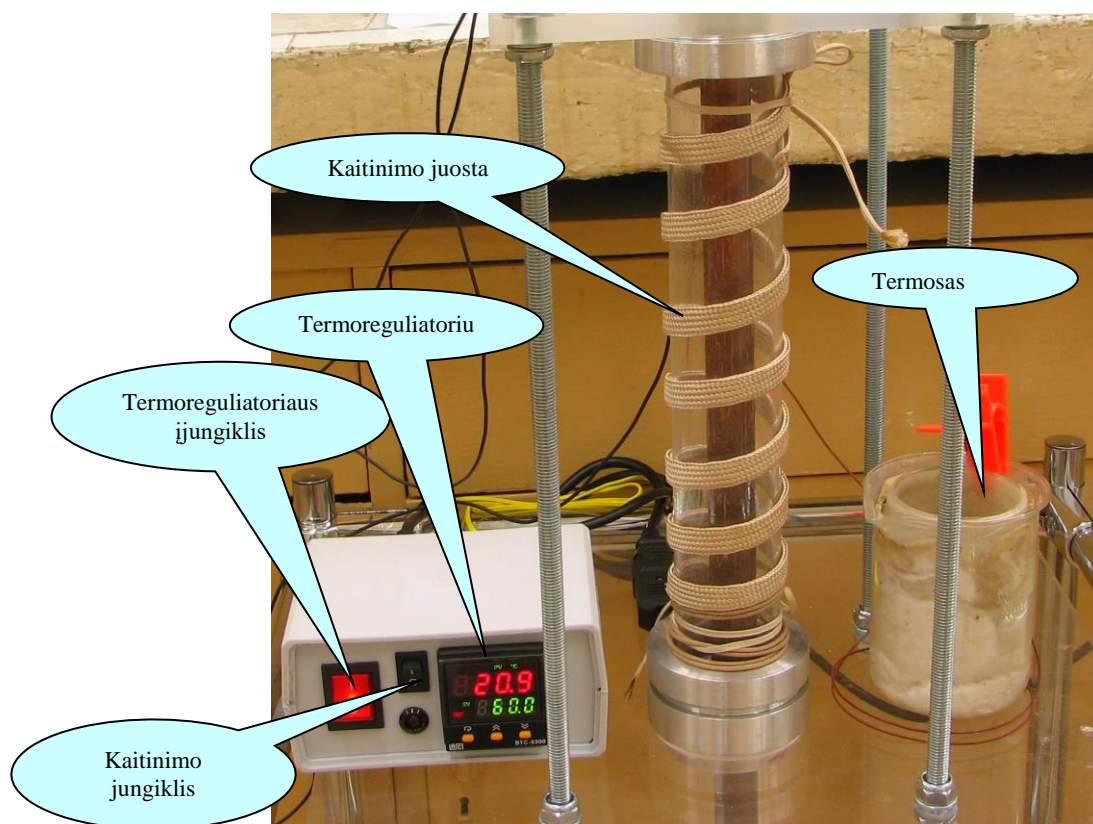
4 pav. Laikiklis su ritėmis ir superlaidininko tablete.

varžtas vėl priveržiamas. Pakėlus viršutinę ritę, pro langelį pincetu tarp ričių įstatoma tabletė (4 paveikslas), ritė nuleidžiama ant tabletės.

- Keliant vamzdį, ričių laikiklis su tablete pakeliamas tiek, kad įeitų į kvarcinį vamzdį. Apačioje įstatomas Diuaro indas su skystu azotu taip, kad indo anga užsidengtų kvarcinio vamzdžio apačioje esančia metaline detale.
- Generatoriaus (1 pav.) rankenėle „signalo amplitudė“ pareguliuojama antrinės ritės signalo amplitudė, matuojama selektyviu stiprintuvu (2 pav.). Reikia pasukti generatoriaus rankenėlę tiek, kad selektyvaus stiprintuvo signalo indikatoriaus rodyklė būtų atsilenkusi iki padalos 80-90.
- Kompiuteryje paleidžiamas duomenų surinkimas. Tam su pele nuspaužiamas programos lango apačioje kairėje esantis klavišas „Start“. Matavimo programa savo pagrindiniame lange pradeda brėžti antrinės ritės signalo priklausomybės nuo temperatūros grafiką. Mažesniuose programos languose brėžiami signalas-laikas ir temperatūra-laikas grafikai.
- Laikiklis su tablete nuleidžiamas į Diuaro indą iki tokios padėties, kad laikiklis būtų kiek aukščiau (~2-4 cm) skysto azoto paviršiaus (ant laikiklio vamzdžio turėtų būti pažymėta žymė - skysto azoto paviršiaus padėtis, žr. 3 paveikslą). Šioje padėtyje laikiklis įtvirtinamas ir palaukiama, kol temperatūra nukris iki $\leq 100\text{K}$. (Pastaba: negalima laikiklį panardinti į skystą azotą, kol jis neataušo iki $\leq 100\text{K}$, nes dėl didelio staigaus temperatūros pokyčio laikiklis gali sutrūkinėti).
- Laikiklis palengva leidžiamas žemyn tol, kol pasieks skysto azoto paviršių (programos temperatūros-laiko grafiko lange matosi, kaip temperatūra staigiai krenta iki ~77 K). Flamasterio brūkšneliu ant laikiklio vamzdžio pažymima nauja žymė, rodanti Diuaro inde esančio skysto azoto lygį. Tada laikiklis įleidžiamas giliau (~5 cm) į skystą azotą ir įtvirtinamas. Iš antrinės ritės signalo žymaus sumažėjimo galima spręsti, kad tabletė perėjo į superlaidų būvį. Jei reikia, kompiuterio programos lange pakoreguojama temperatūros parodymai, kad sutaptų su skysto azoto temperatūra (77.3 K). Tai padarome, keičiant korekcijos koeficientą. Laikiklis laikomas pamerktas skystame azote 1-2 minutes.
- Orientuojantis pagal užbrėžtą skysto azoto lygio žymę, tabletės laikiklis nedaug iškeliamas virš skysto azoto (~ 5 cm) ir fiksuojamas toje padėtyje. Programos lange anuliuojami nebereikalingi grafiko duomenys (spaudžiamas klavišas „Clear“) ir pradedami brėžti nauji grafikai.
- Leidžiama tabletei lėtai atšilti, ekrane sekant programos brėžiamus grafikus. Matavimo metu temperatūros kilimo greitis virsmo metu neturėtų viršyti $1^\circ/\text{min}$. Temperatūrai kylant per greitai, gaunamos padidintos krizinės temperatūros reikšmės. Jei temperatūra

kyla per greitai ar per lėtai, atitinkamai nedaug nuleidžiame ar pakeliame tabletės laikiklį skysto azoto lygio atžvilgiu. Krizinė temperatūra T_c nustatoma kaip grįžimo iš superlaidaus į normalų būvį temperatūra (antrinės ritės signalas staiga padidėja). Palaukiama, kol temperatūra pasieks $\sim 100\text{K}$. Tada matavimo programa kompiuteryje sustabdoma klavišu „Stop“ ir matavimo duomenys išsaugomi kaip Excel failas. Duomenų išsaugojimui, spaudžiame lango apačioje esantį klavišą „Save“. Atsidariusiame naujame lange klavišu  pasirenkama direktorija ir failo vardas (D/Work/Duomenys direktorija, failo vardas–studento pavardė). Uždarius pasirinkimo langą, būtinai nuspaudžiamas žemiau esantis klavišas . Patikriname, ar tikrai duomenys išsaugoti nurodytoje direktorijoje.

- Laikiklis visiškai ištraukiamas iš Diuaro indo į kvarcinį vamzdį (apytikriai iki vidurio) ir atšildomas iki $\sim 10\text{--}15^\circ\text{C}$ (laikiklio temperatūra matoma programos lange). Laikiklio atšildymo pagreitinimui įjungiamas kvarcinio vamzdžio šildymas kaitinimo juosta (valdymo blokelyje nuspaudžiami termoreguliatoriaus ir kaitinimo jungikliai, 5 pav). Laikikliui atšilus, šildymas išjungiamas. Ištraukiamas Diuaro indas, nuleidžiamas laikiklis, iš laikiklio išimama tabletė.



5 pav. Kvarcinio vamzdžio šildymo sistema.

- Kompiuterio ekrane gauta krizinės temperatūros matavimo kreivė parodoma laborantui ar dėstytojui. Tada galima ištrinti grafiką iš programos langų, paspaudus klavišą "Clear".
- Išsaugotas duomenų failas su matavimo duomenimis nusikopijuojamas į diskelį, atsidaromas su Excel arba Origin programa, padaromas Tc matavimo grafikas, atspausdinamas, duodamas pasirašyti dėstytojui ar laborantui. Šitas pasirašytas grafikas turi būti įtrauktas į darbo aprašymą kaip "originalus" grafikas.

2 priedas

Atlikta:

Dėstytojo ar laboranto pavardė _____

Parašas _____

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ jodometrinė analizė

Studento vardas, pavardė _____

Grupė _____

Data _____

Titravimo duomenys

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standartizavimas

| Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis | Paskaičiuota $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo koncentracija |
|--|--|
| 1 titravimas : | |
| 2 titravimas : | |
| 3 titravimas : | |
| | |
| Vidurkis : | |

2. A titravimas

| Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis |
|--|
| 1 titravimas : |
| 2 titravimas : |
| 3 titravimas : |
| |
| Vidurkis : |

4. A Tabletės titravimas

| Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis |
|--|
| 1 titravimas : |
| 2 titravimas : |
| 3 titravimas : |
| |
| Vidurkis : |

3. B titravimas

| Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis |
|--|
| 1 titravimas : |
| 2 titravimas : |
| 3 titravimas : |
| |
| Vidurkis : |

5. B Tabletės titravimas

| Titravimui sunaudotas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis |
|--|
| 1 titravimas : |
| 2 titravimas : |
| 3 titravimas : |
| |
| Vidurkis : |