

Yttrium-Barium-Kupferoxid

Einleitung

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist eines der am meisten erforschten supraleitenden Materialien. Jedes supraleitende Material hat eine kritische Temperatur T_c bei der es seine supraleitenden Eigenschaften verliert. Diese Temperatur liegt für die meisten Materialien so tief, dass flüssiges Helium als Kühlmittel eingesetzt werden muss, um Supraleitung zu ermöglichen. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ war das erste Material, bei dem eine Suprakonduktivität bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von Stickstoff beobachtet werden konnte. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgelistet

Chemische Formel	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
molare Masse	666,19 g/mol
Aussehen	Black solid
Dichte	6,3 g/cm ³
Schmelzpunkt	>1000 °C
Löslichkeit in Wasser	unlöslich

Tabelle 1: Einige Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Struktur

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kann in verschiedenen Phasen (supraleitend oder nicht supraleitend) vorliegen, abhängig von dem Wert x , was den Sauerstoffgehalt anzeigt. Abbildung 1 zeigt links die nicht supraleitende tetragonale Phase des Materials. Hier sind die Sauerstoffatompositionen in den tetragonalen CuO_2 nicht besetzt. Es gilt $x = 1$. Durch Oxidation kann dann die supraleitende Form gebildet werden, bei der $x \approx 0$ gilt (Abbildung 1 rechts). Hier nehmen die Kupferatome zwei verschiedene Positionen ein: In der Grundebene der Pyramiden bilden sie die supraleitende Schicht (und haben die Oxidationszahl +2), in der anderen Position bilden sie Ladungsreservoirs in CuO Ketten. (und haben die Oxidationszahl +3)

Das Gitter des Kristalls kann als eine Defektvariante des Perowskit-Typs aufgefasst werden

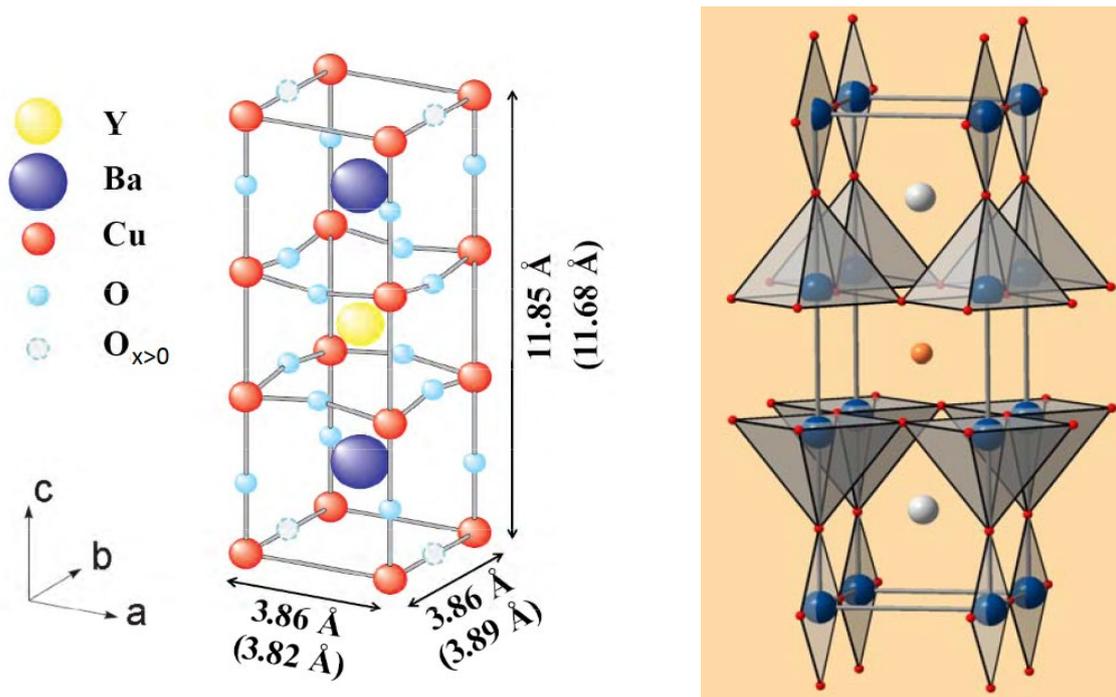


Abbildung 1

Es handelt sich bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ um ein so genanntes Kuprat. Kuprate sind Supraleiter, die mindestens eine quasi 2-dimensionale CuO_2 Schicht besitzen. Kuprate besitzen die höchste kritische Temperatur unter den bekannten Supraleitern. Zwischen den CuO_2 Schichten befinden sich isolierende Schichten. Dadurch wird die Fermi – Fläche zweidimensional. Es gilt als gesichert, dass die entscheidenden Vorgänge für die Supraleitung in den CuO_2 Ebenen stattfinden.

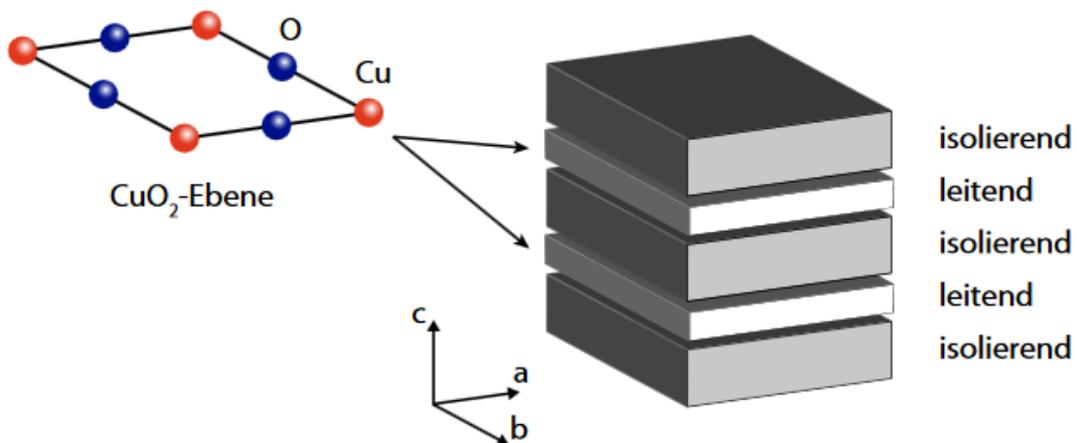


Abbildung 2

Die elektronische Struktur der CuO_2 Schicht ist in Abbildung 3 gegeben. Es ergibt sich eine antiferromagnetische Fernordnung. Wird das Kupfer mit

Löchern oder Elektronen dotiert, ändert sich der Gesamtspin des Komplexes und der Antiferromagnetismus wird gebrochen. Hierbei ist das $d_{x^2-y^2}$ Orbital des Kupfers mit einem (lochdotiert) oder zwei (elektronendotiert) Elektronen besetzt. Die Sauerstoffatome besitzen die Elektronenkonfiguration [Ne].

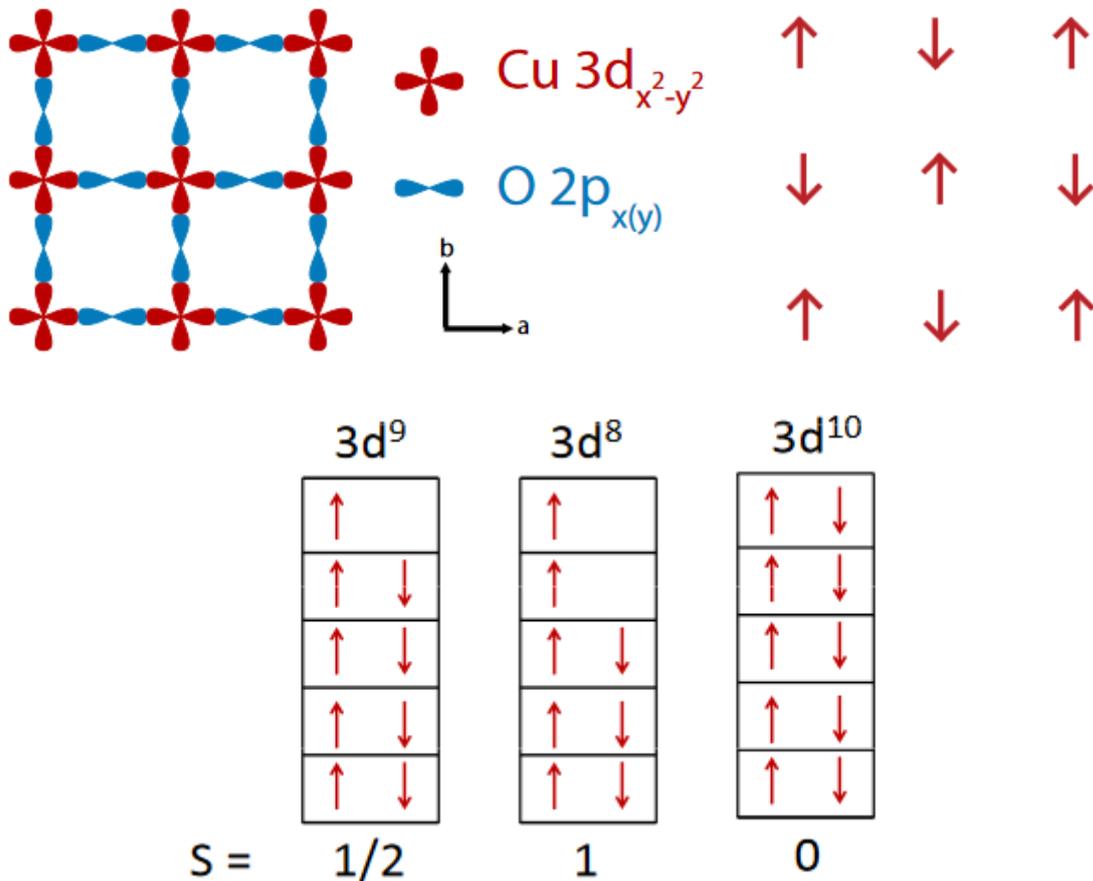


Abbildung 3

Es kann ein empirischer Zusammenhang zwischen kritischer Temperatur und Dotierungsgrad beschrieben werden durch:

$$T_c(p) = T_{max} [1 - 82,6(p - 0,16)^2]$$

Dieser Zusammenhang gilt nur für mit Löchern dotierte Kuprate. Für elektronendotierte Kuprate konnte noch kein mathematischer Zusammenhang aufgestellt werden.

Die Supraleitung folgendermaßen erklärt werden: In der undotierten Phase liegen alle Kupferatome als d^9 -Komplex vor. Das bedeutet, wenn ein Elektron

von einem Kupferatom zum anderen „hüpfen“ muss, muss sich die Konfiguration des einen Kupferatoms zu d^8 und die eines andern zu d^{10} ändern. Dieser Vorgang kostet viel Coulomb-Energie. Deshalb verhalten sich die Kupferebenen undotiert wie Isolatoren. Werden jedoch einige der Plätze von Sauerstoffatomen besetzt, von denen jedes 2 Elektronen bindet, ändert sich die Konfiguration einiger Kupferatome von d^9 zu d^8 . Das führt dazu, dass die Elektronen beim Hüpfen geringere Energie aufwenden müssen. Die Kupferebenen werden leitend.

Je nach Prozentsatz der Dotierung kann der Kristall nicht mehr nur mit einer simplen Elementarzelle beschrieben werden, sondern man muss sich einer Superelementarzelle bedienen. Verschiedene Typen für Superelementarzellen sind hier aufgelistet. Die römische Zahl ist ein Index dafür, nach wie vielen EZ sich eine Periodizität einstellt (ortho-m). Weiterhin sei gesagt, dass diese SEZ nicht zwangsläufig Symmetrie in c Richtung besitzen.

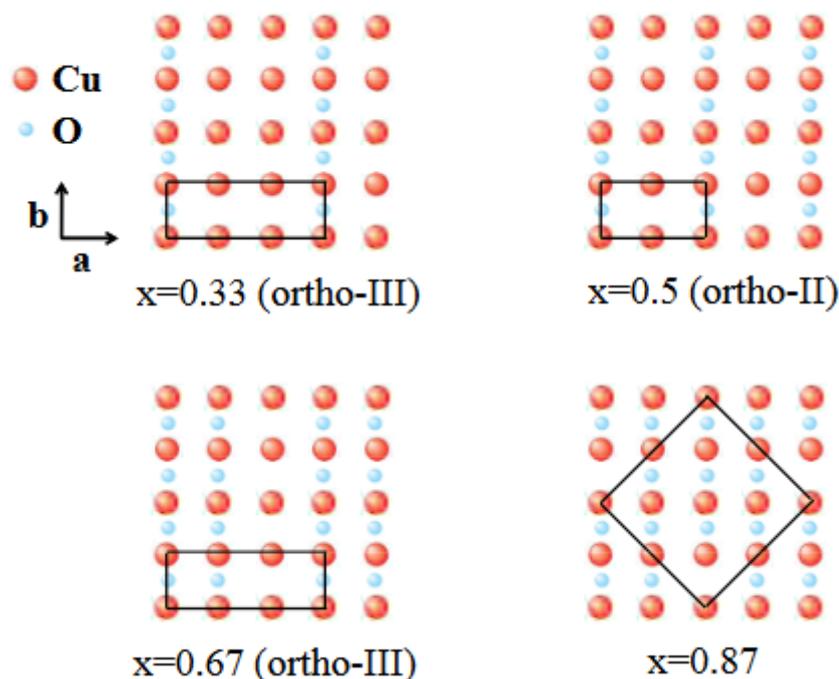


Abbildung 4

Die Oxidationszahlen des Kupfers ändern sich, wenn $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mit Sauerstoff dotiert wird. Erhalten die Kupferatome in der CuO Kette zwei Nachbarn steigt die Oxidationsstufe von +2 auf +3. Die gleiche Wirkung tritt auch beim Kupfer in den CuO_2 Schichten auf. Da dies nicht mit allen Kupferatomen geschieht, liegen die effektiven Oxidationszahlen des Kupfers zwischen +2 und +3. Teilweise

werden also die Elektronen aus der CuO_2 Ebene entfernt und es entstehen Löcher. Die Diagramme zeigen den Zusammenhang zwischen Dotierung und Anzahl der Löcher bzw. der kritischen Temperatur T_c . Diese Diagramme stützen sich ausschließlich auf theoretische Modelle.

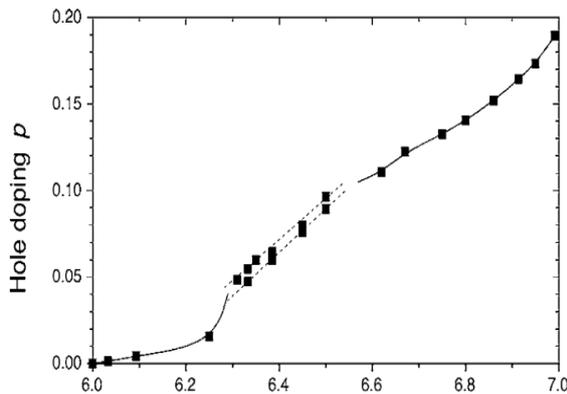


Diagramm 1

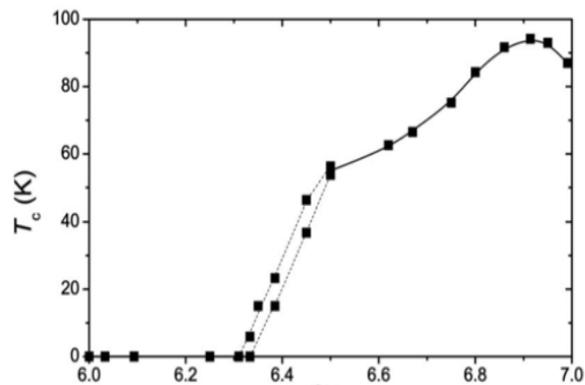


Diagramm 2

Herstellung

Es können Einkristalle mit einer hohen Reinheit gezüchtet werden, indem Y_2O_3 , BaO und CuO aufgeschmolzen werden. Bei den so entstandenen Proben stellt sich $x \sim 0,9$ ein.

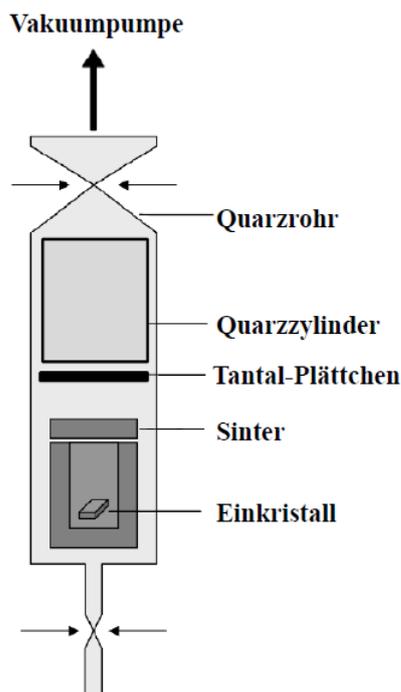


Abbildung 5

Um einen anderen O_2 Gehalt einstellen zu können muss die Probe nachbehandelt werden z. B. in einem Ofen. In diesem werden Temperaturen von $800\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht und die Probe anschließend in ein Bad mit flüssigem Stickstoff getaucht (tempnen). Diese Methode führt jedoch zu einer sehr anisotropen Sauerstoffverteilung in der Probe. Deshalb benutzt man andere Verfahren, z.B. eine Quarzampulle um den Sauerstoff mit einer hohen Homogenität in das Kristallgitter einzufügen. Abbildung 5 zeigt eine solche Quarzampulle, die dazu benutzt wird, den Sauerstoffgehalt einzustellen. Es müssen einige Sinter. Wegen der hohen Dichte des Sauerstoffs verlassen anders als beim Tempnen kaum Atome die Kammer und es

stellt sich eine homogene Verteilung ein.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ kann auch in einer nicht supraleitenden Phase hergestellt werden, indem die Metalloxide, Metallhydroxide oder Metallcarbonate bei $800 - 950\text{ °C}$ erhitzt werden. Wird die Probe hinterher langsam auf 380 °C abgekühlt, stellt sich durch Sauerstoffaufnahme der Übergang in die supraleitende orthorhombische Ausrichtung ein:

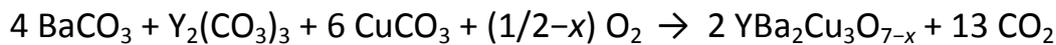


Diagramm 3 zeigt unter welcher Dotierung und Temperatur die tetragonale bzw. die supraleitende Phase von entsteht. Die römische Zahl zeigt die ortho-m Phase an:

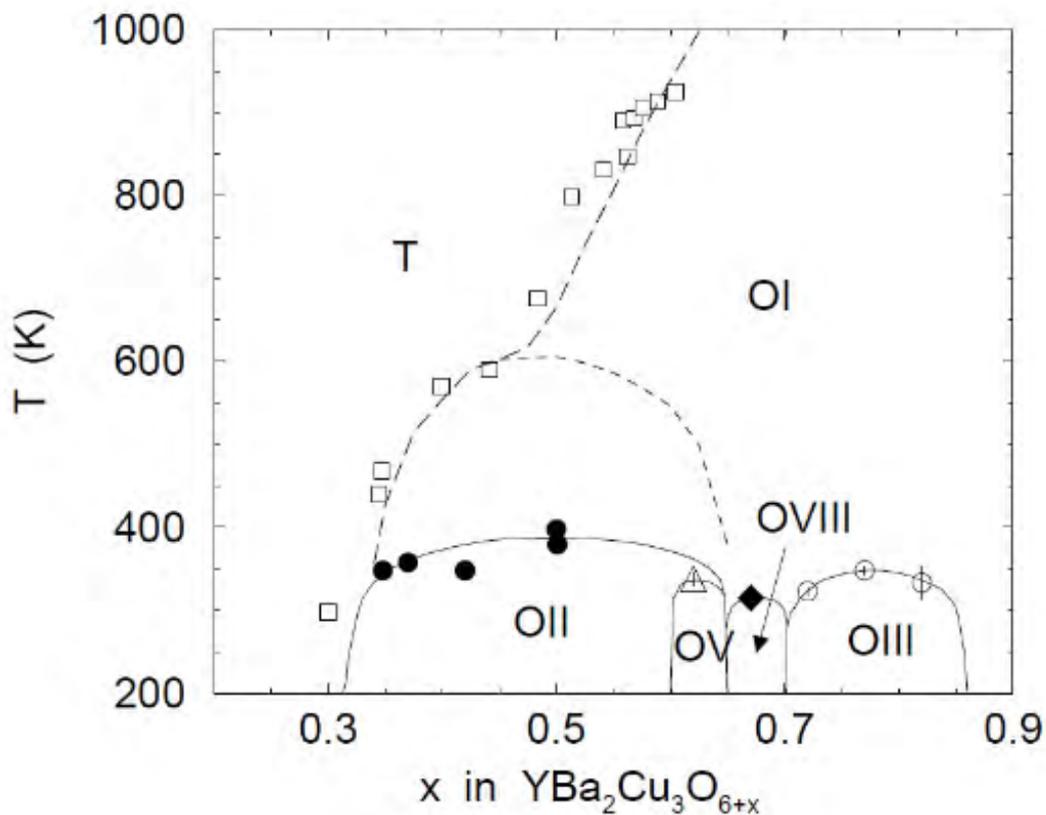


Diagramm 3

Weitere Methoden mit derselben Zielsetzung sind Aerosol, Sol–Gel oder CVD- (Chemical Vapor Deposition) Verfahren, diese benötigen jedoch einen Sinterprozess, der genau abgestimmt sein muss.

Verwendung

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ist ein Hochtemperatursupraleiter und wird u.a. eingesetzt, um Teilchenbeschleuniger sowie Fusionsreaktoren zu bauen. Die Fusionsreaktoren benötigen enorm starke Magnetfelder, um das Plasma im Inneren stabil zu halten und sind ein Ansatz, den steigenden Energiebedarf der Menschheit zu decken.

Quellen

http://www.uni-kiel.de/anorg/bensch/lehre/Dokumente/versuch_f1_yttrium_barium_cuprat.pdf

<https://de.wikipedia.org/wiki/Yttrium-Barium-Kupferoxid>

https://www.wmi.badw.de/publications/theses/Buttler_Diplomarbeit_2009.pdf

https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium_barium_copper_oxide

https://en.wikipedia.org/wiki/Rare-earth_barium_copper_oxide

https://www.focus.de/wissen/weltraum/odenwalds_universum/forscher-aus-geheimprojekt-abteilung-wollen-fusionsreaktor-bauen-tokamak-reaktor-und-stellarator_id_4215710.html

<https://www.computerworld.com/article/3028113/mit-takes-a-page-from-tony-stark-edges-closer-to-an-arc-fusion-reactor.html>