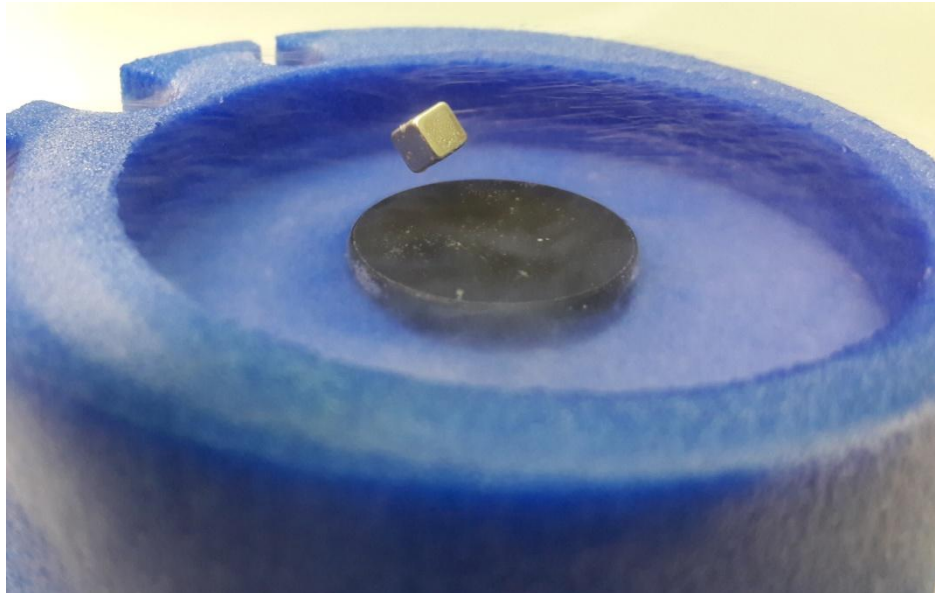




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ BSCCO



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗΣ Α. ΚΟΚΚΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ BSCCO

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗΣ Α. ΚΟΚΚΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων : Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ BSCCO

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗΣ Α. ΚΟΚΚΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

Επιβλέπων : Ευάγγελος Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την^η Οκτωβρίου 2017.

.....
Ε. Χριστοφόρου
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Δ. Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Ι. Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2017

.....

Ιωάννης Α. Κοκκινόπουλος

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Ιωάννης Α. Κοκκινόπουλος, 2017

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Η εργασία αυτή ερευνά τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών της σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Ανάμεσα στους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, ιδιαίτερη θέση έχει η σειρά $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, για $n=1,2,3$ λόγω της υψηλής θερμοκρασίας μετάβασης που εμφανίζει, $T_c=85\text{K}$ για $n=2$ και $T_c=110\text{K}$ για $n=3$. Η παρασκευή ωστόσο της σειράς αυτής έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα δύσκολη, εφόσον μέχρι στιγμής δεν έχει παρασκευαστεί μονοφασική σκόνη της φάσης Bi-2212 ($n=2$). Πάντα συνυπάρχει η Bi-2201 φάση ($n=1$) ακόμα και σε μεγάλα ποσοστά, καθώς και άλλες ανεπιθύμητες προσμίξεις. Παρόλα τα προβλήματα όμως, η σειρά αυτή είναι σημαντική για τις εφαρμογές ισχύος, διότι η παρασκευή συρμάτων και ταινιών με τους υπεραγωγούς αυτούς μπορεί να επιτευχθεί σε μεγάλα μήκη και με αρκετά υψηλά κρίσιμα ρεύματα, ενώ δεν εμφανίζει τα προβλήματα των ασθενών συνδέσμων που παρουσιάζουν άλλοι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών, όπως ο υπεραγωγός YBCO, υποβαθμίζοντας με αυτόν τον τρόπο τις υπεραγωγίμες ιδιότητες τους.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η βελτίωση της διαδικασίας για την παρασκευή μονοφασικών κόνεων μεγάλης καθαρότητας της υπεραγωγίμης φάσης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης και ο χαρακτηρισμός αυτών.

Ειδικότερα, η εργασία κινήθηκε σε τρεις βασικούς άξονες. Ο πρώτος ήταν η σύνθεση της υπεραγωγίμης φάσης 2212 με τους συνήθεις και διαδομένους τρόπους παρασκευής. Τον δεύτερο άξονα αποτέλεσε η βελτίωση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μέσω της πραγματοποίησής της σε δύο και τρία βήματα, καθώς επίσης και η βελτίωση του θερμικού κύκλου-προφίλ παρασκευής της σκόνης ως προς την θερμοκρασία και τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης. Τέλος, τον τρίτο άξονα, αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης του MgO (οξειδίου του μαγνησίου) στην υπεραγωγίμη φάση Bi-2212, ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία, την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Για την παρασκευή της σκόνης του υπεραγωγού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η οποία στηρίζεται στην ανάμιξη των πρώτων υλών (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO) και στην κατάλληλη θερμική κατεργασία του μίγματος. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης βελτιώθηκε και πραγματοποιήθηκε σε δύο και τρία βήματα, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Η διαδικασία παρασκευής της υπεραγωγίμης σκόνης Bi-2212 σε δύο και τρία βήματα, δεν αναφέρεται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε επίσης βελτίωση του θερμικού κύκλου παρασκευής της σκόνης (θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης) με αποτέλεσμα την παραγωγή σκόνης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, με πολύ καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες. Βάση του κύκλου αυτού διαπιστώθηκε ότι για την παρασκευή της υπεραγωγίμης σκόνης, δεν είναι απαραίτητο το στάδιο της ανόπτησης της σκόνης σε περιβάλλον Ar ή O_2 .

Οι παραγόμενες κόνεις χαρακτηρίστηκαν με διάφορες αναλυτικές μεθόδους, όπως ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD), για την διαπίστωση της κρυσταλλικής δομής, ομοιογένειας και καθαρότητας τους, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για την μελέτη της κοκκομετρίας τους, μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας

και ηλεκτρικής αντίστασης για την εύρεση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων τους. Επίσης, η εύρεση των βέλτιστων θερμικών κύκλων για την παρασκευή των κόνεων, έγινε με τη χρήση θερμικών μεθόδων ανάλυσης (DTA, TG). Τέλος, αναπτύχθηκε μια διάταξη επίδειξης μαγνητικής ανύψωσης με υγρό άζωτο για την παρατήρηση του φαινομένου Meissner και την ποιοτική διαπίστωση της υπεραγωγιμότητας των παραχθέντων δειγμάτων.

Από τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, προκύπτει ότι η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης οδηγεί στην παρασκευή ομοιογενών υπεραγωγίμων κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μεγάλης καθαρότητας και με πολύ καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες, σύμφωνα με τη βελτίωση του θερμικού κύκλου παρασκευής και με τη μέθοδο των δύο και τριών βημάτων. Επίσης η προσθήκη MgO στην φάση 2212, φαίνεται πως έχει θετικές επιδράσεις σε ποικίλα μεγέθη.

Λέξεις Κλειδιά

Υπεραγωγιμότητα, Φαινόμενο Meissner, Φαινόμενο Josephson, Ζεύγη Cooper, SQUID, Θεωρία BCS, Υπεραγωγοί τύπου II, Φλαξόνια, Κβάντωση μαγνητικής ροής, Αγκύρωση φλαξονίων, Φαινόμενο ισχυρής αιώρησης, Κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, Βρόχος υστέρησης, Μη στοιχειομετρικά οξείδια, Δομή περοβσκίτη, Φάση Bi-2212, Σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O, Ατέλειες, Επίπεδα CuO_2 , Αντίδραση στερεάς κατάστασης, Πυροσυσσωμάτωση, Μέθοδος δύο και τριών βημάτων, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , Λειοτρίβηση, DTA, TG, XRD, Μέθοδος Rietveld, SEM, Μετρήσεις μαγνήτισης, Μέθοδος των τεσσάρων σημείων, MgO

Abstract

This thesis investigates the high temperature superconductors of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ series. Among the high temperature superconductors, the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ series, for $n = 1, 2, 3$ has a special position due to its high transition temperature, $T_c = 85\text{K}$ for $n=2$ and $T_c = 110\text{K}$ for $n=3$. However, the preparation of this series has proved to be particularly difficult since monophasic powder of the Bi-2212 ($n=2$) phase, has not been prepared so far. Always Bi-2201 phase ($n=1$) coexists even at high rates, as well as other undesirable impurities. Despite these problems, however, this series is important for power applications because the manufacture of wires and films with these superconductors can be achieved in long lengths and with sufficiently high critical currents and does not show the problems of weak links, that presenting other high temperature superconductors such as the YBCO superconductor, thereby degrading their superconducting properties.

The aim of this diploma thesis is to improve the process for the production of high purity monophasic powders of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) superconducting phase by solid state reaction method and their characterization.

In particular, the study has been set on three main axes. The first was the synthesis of the superconducting phase 2212 with the usual and widespread manufacturing methods. The second axis was to improve the solid state reaction method by making it in two and three steps, as well as improving the thermal cycle-profile preparation of the powder, in terms of temperature and time of sintering and annealing. Finally, the third axis was the investigation of the effect of Magnesium Oxide, on Bi-2212 superconducting phase, on critical temperature, critical current density and increasing the reaction's efficiency.

For the preparation of the superconducting powder, the solid state reaction method was used, which was based on the mixing of the raw materials (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 and CuO) and the appropriate heat treatment of the mixture. More specifically, the solid state reaction method was improved and performed in two and three steps, increasing thereby the efficiency of the reaction in the production of the 2212 phase. The Bi-2212 superconducting powder preparation in two and three steps is not extensively reported in the international literature. Moreover, in the context of the present study, an improvement of the thermal cycle preparation of powder achieved, (temperature and sintering time) and resulted in production of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ powder, with very good superconducting properties. Based on this cycle it was found that for the preparation of the superconducting powder, the step of annealing the powder in an Ar or O_2 environment is not necessary.

The resulting powders were characterized by a variety of analytical methods, such as X-ray diffraction (XRD) analysis, to determine their crystalline structure, homogeneity and purity, scanning electron microscopy (SEM) to study their particle size, magnetic susceptibility and electrical resistance measurements to find their superconducting properties. Also, finding optimal thermal cycles for powder preparation, was done using thermal analysis methods (DTA, TG). Finally, a liquid nitrogen elevation display was developed to observe the Meissner effect and qualitatively detect the superconductivity of the samples produced.

From the conclusions of the present study, it results that the solid state reaction method leads to the production of homogeneous superconducting powders of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ phase, with high purity and very good superconducting properties, according to the improvement of the thermal cycle of manufacture and by the method of two and three steps. Also, the addition of MgO in 2212 phase appears to have positive effects in various values.

Keywords

Superconductivity, Meissner effect, Josephson effect, Cooper pair, SQUID, BCS theory, Type II superconductors, Vortices, Magnetic flux quantization, Flux pinning, Strong suspension phenomenon, Critical current density, Hysteresis loop, Non stoichiometric oxides, Perovskite structure, Phase Bi-2212, Bi-Sr-Ca-Cu-O System, Deficiencies, CuO_2 planes, Solid state reaction, Sintering, Two and three step method, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , Attrition milling, DTA, TG, XRD, Rietveld method, SEM, Magnetic measurements, Four points resistivity method, MgO

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Χριστοφόρου Ευάγγελο, διευθυντή του εργαστηρίου Αισθητήρων της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο πολύ ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για την συμβολή του, στην υλοποίηση αυτού του πονήματος.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Μαριλίζα Κούλη, Γιώργο Μπάνη, Γιώτα Τσέλου, Χριστίνα Στεφανή, Μαρία Ρεβύθη, για το φιλικό περιβάλλον και κυρίως την αρμονική συνύπαρξη και συνεργασία μας κατά την διάρκεια της διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας στο εργαστήριο, όλες τις αμέτρητες αυτές ημέρες.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτορα Σοφία Παπαδοπούλου, για τη βοήθεια της στις μετρήσεις της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), τον διδάκτορα κύριο Πέτρο Τσακιρίδη, για τη βοήθεια του στις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και το ερευνητικό προσωπικό του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, όσον αφορά στην συμβολή του στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (SQUID). Επίσης ευχαριστώ θερμά την ομότιμη καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών κυρία Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, για την πρόσβαση που μου παρείχε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης καθώς και την κυρία Μικέδη Αικατερίνη, για την πολύτιμη βοήθεια της όσον αφορά τις μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA-TG). Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω για την εξυπηρέτηση τον καθηγητή της σχολής Ε.Μ.Φ.Ε, κύριο Ιωάννη Ράπτη, όσον αφορά την παροχή του απαιτούμενου για την εργασία υγρού αζώτου.

Επίσης νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με στήριξε όλα αυτά τα χρόνια καθώς επίσης και τα φιλαράκια μου, που βοηθώντας ο ένας τον άλλον εντός και εκτός του ακαδημαϊκού χώρου, καταφέραμε να πορευθούμε σε αυτό το δύσβατο μονοπάτι της σχολής.

Στους Guns N' Roses

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	23
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικές Έννοιες Μαγνητικών Υλικών	
1.1 Μαγνητικό Πεδίο και Μαγνητικά Υλικά.....	25
1.2 Παραγωγή μαγνητικού πεδίου.....	25
1.3 Ορισμός της έντασης του μαγνητικού πεδίου H	25
1.4 Οι εξισώσεις του Maxwell.....	26
1.5 Νόμος Biot – Savart.....	26
1.6 Νόμος του Ampere.....	27
1.7 Η Μαγνητική Επαγωγή.....	27
1.8 Η Μαγνητική Ροή.....	27
1.9 Ορισμός της μαγνητικής επαγωγής B	28
1.10 Δύναμη σε ρευματοφόρο αγωγό.....	28
1.11 Ηλεκτρομαγνητική επαγωγή.....	29
1.12 Το μαγνητικό δίπολο.....	29
1.13 Μαγνήτιση υλικού.....	30
1.14 Ορισμός της μαγνήτισης M και σχέση ανάμεσα στο H , M και B	30
1.15 Ορισμός της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας.....	31
1.16 Ταξινόμηση μαγνητικών υλικών.....	32
1.17 Επιδεκτικότητα και διαπερατότητα σε παραμαγνήτες και σε διαμαγνήτες.....	33
1.18 Σιδηρομαγνητικά υλικά.....	33
1.19 Παραμαγνητικά υλικά.....	34
1.20 Διαμαγνητικά υλικά – Θεώρηση υπεραγωγού.....	35
Κεφάλαιο 2: Ιστορική Αναδρομή και Θεωρία της Υπεραγωγιμότητας	
2.1 Ιστορική αναδρομή της Υπεραγωγιμότητας.....	36

2.2	Εισαγωγή και εκλαΐκευση της θεωρίας της υπεραγωγιμότητας.....	41
2.2.1	Τα χαρακτηριστικά φαινόμενα της υπεραγωγιμότητας.....	41
2.2.1.1	Συνηθισμένη μεταλλική αγωγιμότητα.....	41
2.2.1.2	Υπεραγωγιμότητα.....	42
2.2.1.3	Φαινόμενο Meissner – Ochsenfeld.....	43
2.2.2	Κβαντικά και κυματικά φαινόμενα σε υπεραγωγούς.....	45
2.2.2.1	Κβαντισμός της μαγνητικής ροής.....	45
2.2.2.2	Φαινόμενο Josephson.....	46
2.2.2.3	Αρχή λειτουργίας SQUID.....	48
2.2.3	Φυσική ερμηνεία της υπεραγωγιμότητας.....	50
2.2.3.1	Ενωμένη, συντονισμένη κίνηση.....	50
2.2.3.2	Ζεύγη ηλεκτρονίων.....	51
2.2.3.3	Έμμεση έλξη.....	51
2.2.3.4	Άγνωστοι τρόποι ζευγαρώματος.....	54
2.3	Μελέτη υπεραγώγιμων υλικών.....	55
2.3.1	Σύντομη ανακεφαλαίωση.....	55
2.4	Θεωρία της υπεραγωγιμότητας – Βασικές θεωρίες.....	57
2.4.1	Όρια της υπεραγώγιμης κατάστασης.....	57
2.4.2	Το βάθος διείσδυσης.....	62
2.4.3	Τέλειος αγωγός VS Υπεραγωγός.....	64
2.4.3.1	Θεώρηση τέλειου αγωγού - Κύκλωμα χωρίς αντίσταση.....	64
2.4.3.1.1	Μαγνητικές ιδιότητες τέλειου αγωγού.....	65
2.4.3.2	Θεώρηση Υπεραγωγού.....	69
2.4.3.2.1	Μαγνητικές ιδιότητες-Συμπεριφορά υπεραγωγού.....	69
2.4.4	Μήκος συνάφειας και ενεργειακό χάσμα.....	72

2.4.5 Οι εξισώσεις London.....	73
2.4.6 Η θεωρία BCS.....	74
2.4.7 Η θεωρία GL (Ginzburg – Landau).....	81
2.4.8 Κβάντωση της μαγνητικής ροής – Παγίδευση μαγνητικής ροής.....	84
2.4.9 Υπεραγωγοί τύπου I	84
2.4.10 Υπεραγωγοί τύπου II.....	85
2.4.11 Ενδιάμεση κατάσταση (mixed state).....	91
2.4.11.1 Αγκύρωση φλαξονίων – Παγίδευση μαγνητικής ροής.....	92
2.4.11.2 Διαφορά Φ . Meissner και Φ . Ισχυρής Αιώρησης-Παγίδευση Μαγνητικής Ροής..	93
2.4.11.2.1 Φαινόμενο Meissner.....	93
2.4.11.2.2 Φαινόμενο Ισχυρής Αιώρησης - Παγίδευση Μαγνητικής Ροής.....	93
2.4.11.3 Αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c	95
2.4.12 Παγίδευση μαγνητικής ροής - Μαγνητική υστέρηση υπεραγωγών τύπου II..	96
2.4.13 Υπεραγωγοί υψηλών κρίσιμων θερμοκρασιών (high T_C).....	100
2.4.14 Ένας νέος υπεραγωγός: Το διβορίδιο του μαγνησίου MgB_2	101
2.5 Μελλοντικές προοπτικές και εφαρμογές.....	104
2.5.1 Σύντομη επισκόπηση.....	104
2.6 Εφαρμογές των Υπεραγωγών.....	109
2.6.1 Επαφές Josephson και SQUID - Το φαινόμενο Josephson.....	109
2.6.2 Εφαρμογές των υπεραγωγών στην ιατρική.....	114
2.6.2.1 MRI.....	114
2.6.2.2 MSI.....	115
2.6.3 Υπεραγωγίμα τραίνα μαγνητικής αιώρησης (MAGLEV).....	117
2.6.3.1 Αρχή της μαγνητικής αιώρησης.....	119
2.6.3.2 Αρχή της πλευρικής διεύθυνσης.....	120

2.6.3.3	Αρχή της προώθησης-κίνησης.....	120
2.6.4	Υπεραγωγία καλώδια μεταφοράς ρεύματος.....	121
2.6.5	Υπεραγωγίμες γεννήτριες ρεύματος.....	123
2.6.6	Περιοριστές ρεύματος – Fault current limiters.....	124
2.6.7	Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας – SMES.....	125
2.6.8	Μεγάλοι επιταχυντές σωματιδίων – LHC.....	129
2.6.9	Πυρηνική Σύντηξη.....	130
Κεφάλαιο 3: Κρυσταλλική Δομή Υπεραγωγών Οξειδίου του Χαλκού		
3.1	Αταξίες δομής – Γενικά.....	131
3.1.1	Αταξίες δομής που δεν οδηγούν σε απόκλιση από τη στοιχειομετρία.....	131
3.1.1.1	Αταξίες Schottky.....	132
3.1.1.2	Αταξίες Frenkel.....	132
3.1.1.3	Εκτίμηση του αριθμού αταξιών ενός κρυσταλλικού πλέγματος σε μια T...	133
3.1.2	Αταξίες δομής που οδηγούν σε απόκλιση από την στοιχειομετρία.....	134
3.1.2.1	Μη στοιχειομετρικά οξείδια – Ηλεκτρονικές αταξίες.....	134
3.1.2.2	Ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός κρυστάλλου.....	136
3.1.3	Δομή Περοβσκίτη.....	137
3.2	Δομή και ταξινόμηση υπεραγωγίων κεραμικών υλικών (HTS).....	139
3.2.1	Σύστημα La-Ba-Cu-O.....	139
3.2.2	Σύστημα Y-Ba-Cu-O.....	141
3.2.3	Σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O (και Tl-Ba-Ca-Cu-O).....	142
3.2.3.1	Μέθοδος Χημικής Σύνθεσης - Αντίδραση Στερεάς Κατάστασης.....	145
3.3	Η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας στο σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	146
3.4	Η κρυσταλλική δομή του Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	148
3.4.1	Θεμελιώδεις Δομές.....	148

3.4.1.1 Μοντέλο της θεμελιώδους δομής.....	149
3.4.2 Διαμορφωμένες μη-θεμελιώδεις Δομές.....	151
3.4.2.1 Βασικές πτυχές της δομικής διαμόρφωσης στην 2212 φάση.....	151
3.4.2.2 Η προέλευση της διαμορφωμένης δομής – Ερμηνεία.....	154
3.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας – Κρυσταλλική δομή υπεραγωγίων φάσεων.....	155
3.5.1 Χρήσιμες παρατηρήσεις – Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση.....	155
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Παρασκευής Υπεραγωγίων Κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	
4.1 Σύνθεση των υπεραγωγίων κόνεων της σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	158
4.1.1 Η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης – Χημικές αντιδράσεις.....	159
4.1.2 Διαγράμματα φάσεων του $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$	162
4.1.2.1 Το σύστημα $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$	162
4.1.2.2 Το σύστημα $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$	163
4.2 Παρασκευή κόνεως BSCCO μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης.....	165
4.2.1 Μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε 2 βήματα.....	165
4.2.2 Ανόπτηση και οξυγόνωση.....	166
4.2.2.1 Θέση της περίσσειας οξυγόνου στο πλέγμα.....	167
4.2.3 Αντιδράσεις αποικοδόμησης της Bi-2212 φάσης.....	168
4.2.4 Μαγνητικές ιδιότητες της Bi-2212 φάσης.....	168
4.3 Μορφοποίηση κεραμικών υπεραγωγών.....	169
4.4 Πυροσυσσωμάτωση.....	169
4.4.1 Ωθούσα δύναμη και στάδια πυροσυσσωματώσεως.....	171
4.4.2 Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας κατά το αρχικό στάδιο πυροσυσσωματώσεως.....	171
Κεφάλαιο 5: Υλοποίηση Πειραμάτων. Σύνθεση Κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	
5.1 Σχεδιασμός – ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας.....	177
5.2 Θεωρητική ανάλυση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης.....	177

5.2.1 Μέθοδος του ενός βήματος.....	177
5.2.2 Μέθοδος των δύο βημάτων.....	179
5.3 Μέθοδοι παρασκευής. Κατηγοριοποίηση και ανάλυση πειραματικής διαδικασίας....	182
5.4 Αντιδραστήρια – Πρώτες ύλες.....	184
5.5 Όργανα – εξοπλισμός της διαδικασίας παρασκευής.....	185
5.5.1 Σφαιρόμυλος – Επιλογή διαδικασίας λειοτρίβησης.....	185
5.5.1.1 Επιλογή του μέσου λειοτρίβησης.....	186
5.5.1.2 Κατασκευή Σφαιρόμυλου.....	186
5.5.1.3 Διαδικασία – στάδια κατασκευής.....	187
5.5.2 Υδραυλική πρέσα.....	192
5.5.3 Μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA).....	193
5.5.4 Φούρνος.....	194
5.5.4.1 Υλικό χωνευτηρίου-σκαφιδίου θέρμανσης των κόνεων.....	196
5.5.5 Ζυγός.....	196
5.6 Αναλυτική διαδικασία παρασκευής.....	197
5.6.1 Παρασκευή υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α.....	198
5.6.1.1 Στοιχειομετρία – Ποσότητες αντιδρώντων – Ανάμιξη.....	198
5.6.1.2 Θερμική ανάλυση πρώτων υλών.....	199
5.6.1.3 Ανάμιξη – Λειοτρίβηση - Θερμική κατεργασία.....	202
5.6.2 Παρασκευή υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Β.....	204
5.6.2.1 Στοιχειομετρία – Ποσότητες αντιδρώντων – Ανάμιξη.....	204
5.6.2.2 Θερμική ανάλυση πρώτων υλών.....	204
5.6.2.3 Ανάμιξη – Λειοτρίβηση - Θερμική κατεργασία.....	206
5.6.3 Παρασκευή υπεραγωγίμης κόνεως-παστίλιας Bi-2212 - Δείγμα Γ.....	210

Κεφάλαιο 6: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των Υπεραγώγιμων Υλικών

6.1 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) – Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TG).....	216
6.1.1 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA).....	217
6.1.2 Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TG).....	219
6.1.3 Διαφορική Θερμοβαρυντική Ανάλυση (DTG).....	220
6.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	221
6.2.1 Παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων – Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί.....	221
6.2.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης.....	222
6.2.3 Δευτερογενή φαινόμενα.....	224
6.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	226
6.3 Περίθλαση Ακτινών X (XRD).....	228
6.3.1 Θεωρία της περίθλασης.....	228
6.3.2 Θεωρία της περίθλασης ακτίνων X - Συνθήκη του Bragg.....	229
6.3.3 Οργανολογία περίθλασης ακτίνων X.....	231
6.3.4 Αρχή της μεθόδου Rietveld.....	233
6.4 Μετρήσεις μαγνήτισης.....	234
6.4.1 Μετρήσεις εναλλασσόμενης AC μαγνητικής επιδεκτικότητας.....	234
6.4.2 Μετρήσεις AC μαγνητικής επιδεκτικότητας με χρήση της τεχνικής Hall....	235
6.4.3 Μετρήσεις DC μαγνήτισης.....	236
6.4.3.1 Μαγνητομετρία ταλαντούμενου δείγματος (VSM).....	236
6.4.3.2 Μαγνητόμετρο υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής – SQUID.....	236
6.4.3.2.1 Βρόχος υστέρησης – υπολογισμός κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c ..	240
6.5 Μέτρηση μεταφοράς ηλεκτρισμού.....	242
6.5.1 Διάταξη μέτρησης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης.....	242
6.5.2 Μέθοδος των τεσσάρων σημείων (four points resistivity method).....	243

6.5.3 Αρχή της μεθόδου – Διάταξη.....	244
6.5.4 Αναλυτική διαδικασία.....	244
Κεφάλαιο 7: Ανάλυση Πειραματικών Αποτελεσμάτων	
7.1 Μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA).....	248
7.2 Μετρήσεις με τη μέθοδο της περίθλασης ακτινών X (XRD).....	249
7.2.1 XRD υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α.....	252
7.2.2 XRD υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Β.....	254
7.2.3 XRD υπεραγωγίμης κόνεως-παστίλιας Bi-2212 - Δείγμα Γ.....	256
7.2.4 Σύγκριση μεταξύ των τριών μεθόδων παρασκευής της φάσης Bi-2212.....	257
7.2.5 Ανάλυση των διαγραμμάτων XRD με το πρόγραμμα Match! 3 - FullProf Suite...	259
7.3 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας.....	267
7.3.1 Μέτρηση dc μαγνήτισης υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α.....	268
7.3.2 Μέτρηση dc μαγνήτισης υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Β.....	269
7.3.3 Μέτρηση dc μαγνήτισης υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Γ.....	270
7.3.4 Βρόχος υστέρησης – υπολογισμός κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c	271
7.4 Μετρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	273
7.4.1 Μέτρηση με το SEM της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α.....	274
7.4.2 Μέτρηση με το SEM της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Β.....	276
7.4.3 Μέτρηση με το SEM της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Γ.....	277
7.4.4 Ανάλυση των εικόνων.....	279
7.4.5 Γενικά συμπεράσματα.....	280
7.5 Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης.....	281
7.6 Διάταξη επίδειξης μαγνητικής ανύψωσης – Παρατήρηση φαινομένου Meissner.....	287
7.7 Πιθανή διαφορά στην T_c , μεταξύ των μετρήσεων μαγνήτισης και αντίστασης.....	290

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και Περαιτέρω Μελέτη

8.1	Επισκόπηση.....	291
8.2	Η επίδραση του Μαγνησίου στα υπεραγώγιμα υλικά τύπου BSCCO (2212)...	292
8.3	Παρατηρήσεις – Επισημάνσεις.....	297
8.4	Σύγκριση μεταξύ της υπεραγώγιμης φάσης Bi-2212 και άλλων υπεραγωγών..	297
8.5	Υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου: Όνειρο ή Πραγματικότητα;.....	298
	Βιβλιογραφία.....	303

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η βελτίωση της διαδικασίας για την παρασκευή μονοφασικών κόνεων μεγάλης καθαρότητας της υπεραγώγιμης φάσης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης και ο χαρακτηρισμός αυτών.

Αναλυτικότερα, στα πλαίσια αυτής της εργασίας, η παρασκευή της υπεραγώγιμης κόνεως $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης βελτιώθηκε με την πραγματοποίηση της μεθόδου σε δύο και κυρίως σε τρία στάδια, έναντι του ενός σταδίου που αποτελεί τον συνήθη τρόπο παρασκευής, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Επίσης, διαφοροποιήθηκε ο θερμικός κύκλος πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης της παραχθείσας σκόνης, με αποτέλεσμα την βελτίωση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων της.

Ειδικότερα, η εργασία κινήθηκε σε τρεις βασικούς άξονες. Ο πρώτος ήταν η σύνθεση της υπεραγώγιμης φάσης 2212 με τους συνήθεις και διαδεδομένους τρόπους παρασκευής. Τον δεύτερο άξονα αποτέλεσε η βελτίωση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μέσω της πραγματοποίησής της σε δύο και τρία βήματα, καθώς επίσης και η βελτίωση του θερμικού κύκλου-προφίλ παρασκευής της σκόνης ως προς την θερμοκρασία και τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης. Τέλος, τον τρίτο άξονα, αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης του MgO (οξειδίου του μαγνησίου) στην υπεραγώγιμη φάση Bi-2212, ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία, την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Η εργασία αυτή, χωρίζεται σε οκτώ κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται μία εισαγωγή στις βασικές έννοιες του μαγνητισμού και των μαγνητικών υλικών και στα μεγέθη που τις περιγράφουν εν γένει. Στο δεύτερο κεφάλαιο, παρουσιάζεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή των σημαντικότερων γεγονότων σχετικών με την υπεραγωγιμότητα, καθώς και παρουσιάζονται και αναλύονται ενδελεχώς οι θεωρίες της υπεραγωγιμότητας και οι εφαρμογές της, με έμφαση στη φυσική πλευρά του φαινομένου. Το τρίτο κεφάλαιο, αφορά την κρυσταλλική δομή και τους μηχανισμούς αγωγιμότητας των υπεραγωγών οξειδίου του χαλκού και κυρίως των υπεραγωγών της σειράς Bi-Sr-Ca-Cu-O. Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στις μεθόδους παρασκευής των υπεραγώγιμων κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ και στις αντιδράσεις παρασκευής και πυροσυσσωμάτωσής τους. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται διεξοδικά τα στάδια της υλοποίησης της πειραματικής διαδικασίας για την σύνθεση των υπεραγώγιμων κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, με παρουσίαση του εργαστηριακού εξοπλισμού και των μηχανημάτων. Στο έκτο κεφάλαιο, γίνεται μια θεωρητική περιγραφή των μεθόδων χαρακτηρισμού των υπεραγώγιμων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και περιγράφονται πλήρως οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις. Στο έβδομο κεφάλαιο, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και η ανάλυση και επεξήγησή τους. Τέλος, στο όγδοο κεφάλαιο, αναλύεται η επίδραση του MgO στα υπεραγώγιμα υλικά τύπου BSCCO και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτής της πειραματικής ανάλυσης. Επιπρόσθετα, γίνεται ο απολογισμός συνολικά της μελέτης, η εξαγωγή των συμπερασμάτων καθώς και κάποιες προτροπές για περαιτέρω μελέτη.

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγικές Έννοιες Μαγνητικών Υλικών

1.1 Μαγνητικό Πεδίο και Μαγνητικά Υλικά

Μία από τις πιο στοιχειώδεις αρχές στον μαγνητισμό είναι η έννοια του μαγνητικού πεδίου. Όταν παράγεται ένα τέτοιο πεδίο σε έναν συγκεκριμένο χώρο, είναι προφανές ότι αλλάζει η ενέργεια στον χώρο αυτό, με αποτέλεσμα να παράγεται μία δύναμη. Η δύναμη αυτή εντοπίζεται στην επιτάχυνση ενός κινούμενου ηλεκτρικού φορτίου μέσα στο πεδίο, ή πάνω σε έναν ρευματοφόρο αγωγό, ή από τη ροπή πάνω σε ένα μαγνητικό δίπολο (π.χ. ραβδόμορφος μαγνήτης, βελόνα πυξίδα), ή ακόμα και με τον επαναπροσανατολισμό των spin των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένα είδη ατόμων. [1]

1.2 Παραγωγή μαγνητικού πεδίου

Το μαγνητικό πεδίο παράγεται σε κάθε περίπτωση που υπάρχει κίνηση ηλεκτρικού φορτίου. Η κίνηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει έναν αγωγό, όπως ανακαλύφθηκε από τον Oersted το 1819. Ακόμα το μαγνητικό πεδίο παράγεται από έναν μόνιμο μαγνήτη. Στην περίπτωση αυτή το πεδίο δεν δημιουργείται από συμβατικό ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά από τις τροχιακές κινήσεις και τα spin των ηλεκτρονίων, τα καλούμενα και Αμπεριανά ρεύματα, μέσα στον μόνιμο μαγνήτη. Οι κινήσεις αυτές των ηλεκτρονίων έχουν ως αποτέλεσμα την μαγνήτιση στο εσωτερικό του υλικού αυτού και τη δημιουργία του μαγνητικού πεδίου έξω από αυτό. Το πεδίο αυτό ασκεί δυνάμεις τόσο στους ρευματοφόρους αγωγούς, όσο και στους άλλους μόνιμους μαγνήτες. [1]

1.3 Ορισμός της έντασης του μαγνητικού πεδίου H

Η μονάδα μέτρησης της έντασης του μαγνητικού πεδίου H είναι το *ampere / m*. Το *ampere / m* εκφράζει την ένταση του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από ένα απείρως μακρύ σωληνοειδές που αποτελείται από n σπείρες ανά μέτρο και που διαρρέεται από ρεύμα έντασης $1 / n$ amperes. Επειδή το σωληνοειδές απείρου μήκους έχει μόνο θεωρητική υπόσταση, ένας πιο πρακτικός τρόπος να οριστεί η ένταση του μαγνητικού πεδίου μέσω ενός ρευματοφόρου αγωγού πεπερασμένου μήκους είναι: Όταν ρεύμα 1 A διαπερνά ευθύγραμμο αγωγό μήκους 1 m, τότε παράγεται μαγνητικό πεδίο με μορφή ομόκεντρων κύκλων κάθετων στον ρευματοφόρο αγωγό, έντασης $1/4\pi$ amperes / m σε ακτινική απόσταση 1 m. [1]

1.4 Οι εξισώσεις του Maxwell

Οι τέσσερις εξισώσεις του Maxwell περιγράφουν πολύ περιεκτικά τη θεωρία του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και είναι οι ακόλουθες:

$$\nabla E = 4\pi\rho \quad (1)$$

$$\nabla \times E = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla B = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \times B = \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} J \quad (4)$$

Στις παραπάνω σχέσεις E και B είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και η μαγνητική επαγωγή αντίστοιχα, όπου η μαγνητική επαγωγή είναι η απόκριση του μέσου στο οποίο εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο έντασης H. Ακόμα c είναι η ταχύτητα του φωτός και ρ η συνολική πυκνότητα φορτίου. Στην εξίσωση (4) ως J ορίζεται η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος.

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι η πηγή του ηλεκτρικού πεδίου είναι τα ηλεκτρικά φορτία (Νόμος Gauss). Η εξίσωση (3) δείχνει ότι δεν υπάρχουν ισοδύναμα μαγνητικά φορτία με τα ηλεκτρικά (απουσία μαγνητικών μονοπόλων). Από την εξίσωση (2) φαίνεται ότι όταν ένα μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται χρονικά, τότε παράγεται ένα ηλεκτρικό πεδίο έντασης E (Νόμος Faraday-Επαγωγής). Η εξίσωση (4) δείχνει πως ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο καθώς και τα ηλεκτρικά ρεύματα συνεπάγονται την ταυτόχρονη ύπαρξη μαγνητικού πεδίου (Νόμος Ampere).

1.5 Νόμος Biot – Savart

Ο νόμος Biot – Savart είναι ένας από τους θεμελιώδεις νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού και μας επιτρέπει να υπολογίζουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από έναν ρευματοφόρο αγωγό. Πρόκειται για μία σχέση που έχει προκύψει από πειραματικά αποτελέσματα και όχι από θεωρητική ανάλυση. Στη μορφή του νόμου που παρατίθεται παρακάτω δίνεται η συνεισφορά στην ένταση του πεδίου δH που παράγεται από ένα στοιχειώδες μήκος του αγωγού.

$$\delta \vec{H} = \frac{1}{4\pi r^2} i \delta l \times \vec{u}$$

Όπου i είναι το ρεύμα που διαρρέει ένα στοιχειώδες μήκος δl του αγωγού, r είναι η ακτινική απόσταση, u είναι το στοιχειώδες διάνυσμα κατά την ακτινική απόσταση και δH είναι η συμβολή στην ένταση του πεδίου στην απόσταση r εξαιτίας του στοιχειώδους ρεύματος iδl. [1]

1.6 Νόμος του Ampere

Ο Ampere ήταν ο πρώτος που κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το μαγνητικό πεδίο παράγεται από κινούμενα ηλεκτρικά φορτία. Μέχρι τότε τα μαγνητικά πεδία θεωρούνταν ότι παράγονταν μόνο από μόνιμους μαγνήτες. Σύμφωνα με τον Ampere το μαγνητικό πεδίο εξαρτάται από το σχήμα του ηλεκτρικού κυκλώματος που το προκαλεί και από την ένταση του ρεύματος. Αν υποθέσουμε ότι το κάθε κύκλωμα αποτελείται από άπειρο αριθμό στοιχειωδών ρευμάτων, το καθένα από τα οποία συμβάλλει στη δημιουργία του πεδίου, αθροίζοντάς τα ή ολοκληρώνοντάς τα ο Ampere κατέληξε στο εξής συμπέρασμα:

$$Ni = \oint \vec{H} d \vec{l}$$

Όπου N είναι το πλήθος των ρευματοφόρων αγωγών, καθένας από τους οποίους διαρρέεται από ρεύμα i . Οι αγωγοί αυτοί δημιουργούν το πεδίο έντασης H . Το l είναι ένα μοναδιαίο διάνυσμα. Συνεπώς το ολικό ρεύμα Ni ισούται με το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα του H γύρω από κλειστό δρόμο που περιέχει το ρεύμα. Οι νόμοι Ampere και Biot – Savart είναι ισοδύναμοι.

1.7 Η Μαγνητική Επαγωγή

Όταν παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο H (με τους τρόπους που περιγράψαμε παραπάνω) μέσα σε ένα μέσο, τότε η απόκριση αυτού είναι η μαγνητική του επαγωγή B . Κάθε μέσο έχει τη μαγνητική του επαγωγή B , όταν εκτεθεί σε πεδίο H και όπως θα δούμε παρακάτω τα δύο αυτά μεγέθη (B , H) συνδέονται μεταξύ τους με μία ιδιότητα του υλικού, που λέγεται διαπερατότητα. Το κενό θεωρείται ότι είναι και αυτό μέσο, αφού για πεδίο έντασης H παράγει μαγνητική επαγωγή B .

1.8 Η Μαγνητική Ροή

Όταν υπάρχει ένα μαγνητικό πεδίο στο κενό, τότε υπάρχει και μία μαγνητική ροή Φ . Η μαγνητική ροή μετρείται σε webers. Ο ρυθμός μεταβολής της μαγνητικής ροής μπορεί να μετρηθεί, γιατί όταν αυτή μεταβάλλεται δημιουργείται μία Η.Ε.Δ. σε κλειστό κύκλωμα, μέσα από το οποίο διέρχεται η ροή. Το weber είναι το ποσό της μαγνητικής ροής το οποίο όταν μειωθεί ομοιόμορφα στο μηδέν, μέσα σε χρόνο ενός δευτερολέπτου, παράγει μία Η.Ε.Δ. 1 V σε πηνίο μίας σπείρας μέσα από το οποίο διέρχεται η ροή.

Μικρά μαγνητικά σωματίδια, όπως ρινίσματα σιδήρου, προσανατολίζονται κατά μήκος της διεύθυνσης της μαγνητικής ροής. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μαγνητική ροή δημιουργείται από την παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου μέσα σε ένα μέσο. Το ποσό μαγνητικής ροής που παράγεται για ορισμένο πεδίο έντασης H , εξαρτάται από το μέσο και διαφέρει από το ένα στο άλλο.

1.9 Ορισμός της μαγνητικής επαγωγής B

Η μαγνητική επαγωγή B μετριέται σε weber / m². Δηλαδή ισχύει η σχέση:

$$B = \frac{\Phi}{A}$$

Όπου A είναι η επιφάνεια που διαρρέεται από τη μαγνητική ροή Φ.

Ωστόσο η μαγνητική επαγωγή περιγράφεται καλύτερα από τη δύναμη που παράγεται πάνω σε ένα κινούμενο ηλεκτρικό φορτίο το οποίο προκαλεί ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι η μαγνητική επαγωγή έντασης 1 Tesla παράγει μία δύναμη 1 N/m σε έναν αγωγό που διαρρέεται από 1 A κάθετο στη διεύθυνση της επαγωγής. Παρακάτω θα δούμε ότι η μαγνητική επαγωγή δεν εξαρτάται μόνο από την ένταση του πεδίου H αλλά και από τη μαγνήτιση του μέσου M.

Η μαγνητική επαγωγή στο κενό συνδέεται γραμμικά με την ένταση του πεδίου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}$$

όπου $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ είναι η διαπερατότητα του κενού που αποτελεί παγκόσμια σταθερά. Εντούτοις στα άλλα μέσα το B δεν είναι γραμμική συνάρτηση του H και κυρίως το B δεν είναι μόνο συνάρτηση του H.

Η μέτρηση του βρόχου υστέρησης B-H για τα υλικά αυτά δείχνει την εξάρτηση των δύο μεγεθών μεταξύ τους. Για τα υλικά αυτά ισχύει η σχέση:

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H}$$

όπου μ είναι η διαπερατότητα του υλικού και η οποία δεν είναι σταθερή τις περισσότερες φορές. Θα δούμε παρακάτω ότι στα παραμαγνητικά και στα διαμαγνητικά υλικά το μ είναι σταθερό για πολλές τιμές του H, σε αντίθεση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά. [1]

1.10 Δύναμη σε ρευματοφόρο αγωγό

Η δύναμη ανά μονάδα μήκους που ασκείται σε αγωγό που διαρρέεται από ρεύμα έντασης i και βρίσκεται μέσα σε μαγνητική επαγωγή B δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{F} = i \vec{l} \times \vec{B}$$

Στο κενό η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\vec{F} = \mu_0 i \vec{l} \times \vec{H}$$

Συνεπώς αν δύο μακριά σύρματα βρίσκονται παράλληλα σε μία απόσταση a και διαρρέονται από ρεύμα i_1 και i_2 A αντίστοιχα, τότε η δύναμη ανά μέτρο μήκους τους που ασκείται στο καθένα είναι:

$$F = \frac{\mu_0}{2\pi a} i_1 i_2$$

1.11 Ηλεκτρομαγνητική επαγωγή

Όταν μεταβάλλεται η διερχόμενη μαγνητική ροή μέσα από ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, παράγεται μία Η.Ε.Δ. Το φαινόμενο αυτό καλείται ηλεκτρομαγνητική επαγωγή και μελετήθηκε αρχικά από τους Faraday και Lenz. Από τους δύο αυτούς ερευνητές προέκυψαν οι παρακάτω δύο νόμοι που διέπουν την ηλεκτρομαγνητική επαγωγή.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Faraday η τάση που επάγεται σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα είναι ανάλογη προς τον ρυθμό μεταβολής της μαγνητικής ροής που διέρχεται μέσα απ' αυτό.

Από τον κανόνα του Lenz προκύπτει ότι η επαγόμενη τάση αντιτίθεται με την φορά της στη μεταβολή της ροής που τη δημιουργήσε.

Από το φαινόμενο της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής μπορεί να προσδιορισθεί καλύτερα η μαγνητική ροή Φ . Συγκεκριμένα, η μονάδα μέτρησης της ροής, δηλαδή το weber, έχει επιλεγεί έτσι ώστε ο ρυθμός μεταβολής της ροής μέσα σε ένα κύκλωμα να ισούται με την επαγόμενη τάση σε Volts. Δηλαδή:

$$V = -N \frac{d\Phi}{dt}$$

Όπου Φ είναι η μαγνητική ροή που διαπερνά ένα σωληνοειδές N σπειρών. Από την προηγούμενη σχέση που συνδέει τη μαγνητική επαγωγή με τη ροή, προκύπτει ότι:

$$V = -NA \frac{dB}{dt}$$

Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα το οποίο μας λέει ότι ένα χρονικά εξαρτώμενο πεδίο μαγνητικής επαγωγής B , παράγει μία τάση και κατά συνέπεια ηλεκτρικό ρεύμα, όταν αυτή η τάση τροφοδοτήσει ένα ηλεκτρικό φορτίο. [1]

1.12 Το μαγνητικό δίπολο

Όπως έχει ειπωθεί μέχρι τώρα, το ρεύμα που διαρρέει ένα ηλεκτρικό κύκλωμα προκαλείται από ένα ηλεκτρικό πεδίο και παράγει ένα μαγνητικό πεδίο. Μία κυκλική σπείρα από έναν αγωγό είναι το πιο απλό ηλεκτρικό κύκλωμα που μπορεί να

παραγάγει μαγνητικό πεδίο. Αυτή η ρευματοφόρος σπείρα μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι η πιο στοιχειώδης μονάδα του μαγνητισμού.

Αν η ρευματοφόρος σπείρα εκτείνεται σε επιφάνεια A και διαρρέεται από ρεύμα I , τότε η μαγνητική ροπή του διπόλου είναι $m=iA$. Η μονάδα μέτρησης της μαγνητικής ροπής είναι $Amp\ m^2$. Η ροπή σε ένα μαγνητικό δίπολο m που βρίσκεται σε μαγνητική επαγωγή B είναι:

$$\vec{\tau} = m \times \vec{B}$$

και στο κενό:

$$\vec{\tau} = \mu_0 m \times \vec{H}$$

Δηλαδή η μαγνητική επαγωγή B προσπαθεί να επαναπροσανατολίσει το δίπολο έτσι ώστε η ροπή m να είναι παράλληλη προς την επαγωγή. Η ενέργεια του διπόλου με ροπή m παρουσία πεδίου με επαγωγή B είναι:

$$E = -m \cdot \vec{B}$$

και στο κενό:

$$E = -\mu_0 m \cdot \vec{H}$$

1.13 Μαγνήτιση υλικού

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται ο τρόπος που επιδρά ένα μαγνητικό πεδίο στη μαγνητική επαγωγή του υλικού, όταν το πεδίο διαπερνά το υλικό. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από τη μαγνήτιση. Η μαγνήτιση του υλικού αλλάζει την μαγνητική επαγωγή και συγκεκριμένα την αυξάνει στους παραμαγνήτες και τους φερρομαγνήτες, ενώ την μειώνει στους διαμαγνήτες. Η σχετική διαπερατότητα του υλικού δείχνει πως η μαγνητική επαγωγή του υλικού μεταβάλλεται σε σχέση με την αντίστοιχη του κενού για την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου. [1]

1.14 Ορισμός της μαγνήτισης M και σχέση ανάμεσα στο H , M και B

Η μαγνήτιση M ορίζεται ως η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού. Δηλαδή:

$$\vec{M} = \frac{m}{V}$$

Η μαγνητική ροπή συνδέεται με τη μαγνητική ροή με τη σχέση:

$$m = \frac{\Phi l}{\mu_0}$$

όπου l είναι το μήκος του μαγνητικού διπόλου. Από τις δύο παραπάνω σχέσεις προκύπτει η σχέση ανάμεσα στο M και στο B . Αν $V=Al$ τότε:

$$\vec{M} = \frac{\vec{\Phi}}{\mu_0 A} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}$$

Από την παραπάνω σχέση βλέπουμε ότι η μαγνήτιση M και η ένταση του μαγνητικού πεδίου H συνεισφέρουν στην μαγνητική επαγωγή με παρόμοιο τρόπο. Αν υπάρχουν ταυτόχρονα μαγνήτιση και μαγνητικό πεδίο, τότε η συνεισφορά τους μπορεί να αθροιστεί. Συνεπώς η μαγνητική επαγωγή δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H} + \vec{M} \right)$$

όπου το B μετριέται σε *Tesla* και τα H, M σε *ampere / m*. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό οποιεσδήποτε συνθήκες. Το μαγνητικό πεδίο H , παράγεται από ηλεκτρικά ρεύματα που βρίσκονται έξω από το υλικό, όπως από σωληνοειδές ή ηλεκτρομαγνήτη, και από μόνιμο μαγνήτη. Η μαγνήτιση είναι το αποτέλεσμα του spin ή της τροχιακής περιστροφής των ηλεκτρονίων του υλικού. [1]

1.15 Ορισμός της διαπερατότητας και της επιδεκτικότητας

Τα μαγνητικά υλικά κατατάσσονται στους διάφορους τύπους μαγνητικών υλικών με βάση τη διαπερατότητα και την επιδεκτικότητά τους. Για τον λόγο αυτό πρέπει να ορίσουμε τις δύο αυτές ιδιότητες των υλικών πριν προχωρήσουμε στις διαφορές που έχουν τα μαγνητικά υλικά μεταξύ τους.

Η διαπερατότητα μ ορίζεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}}$$

Όμοια, η επιδεκτικότητα χ ορίζεται από τη σχέση:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$$

Επίσης ορίζονται η διαφορική διαπερατότητα και η διαφορική επιδεκτικότητα ως εξής:

$$\mu' = \frac{d\vec{B}}{d\vec{H}}$$

$$\chi' = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}}$$

Από τη στιγμή που το B και το M μπορεί να είναι γραμμικά ή όχι μεταξύ τους, ανάλογα με τον τύπο του υλικού του μέσου, συνεπάγεται ότι η διαπερατότητα και η επιδεκτικότητα μπορεί να είναι ή να μην είναι σταθερές ανάλογα με την περίπτωση. Μερικές φορές αντί της διαπερατότητας χρησιμοποιείται ο όρος της σχετικής διαπερατότητας. Η σχετική διαπερατότητα μ_r ενός υλικού ορίζεται από τη σχέση:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

όπου μ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{henry} / m$. Η σχετική διαπερατότητα του κενού είναι 1. Η σχετική διαπερατότητα σχετίζεται άμεσα με την επιδεκτικότητα και η παρακάτω εξίσωση ισχύει πάντα:

$$\mu_r = \chi + 1$$

Έχοντας ορίσει τις παραπάνω έννοιες μπορούμε να κάνουμε μία περιγραφή των κατηγοριών των μαγνητικών υλικών που υπάρχουν. [1]

1.16 Ταξινόμηση μαγνητικών υλικών

Τα διάφορα μαγνητικά υλικά ταξινομούνται με βάση την επιδεκτικότητά τους. Η πρώτη κατηγορία υλικών έχει μικρό και αρνητικό $\chi \approx -10^{-5}$. Τα υλικά αυτά καλούνται διαμαγνητικά και η μαγνητική τους ροπή εξαιτίας της τροχιακής κίνησης τείνει να αντιστεθεί στο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός, το βισμούθιο και το βηρύλλιο. Μία υποκατηγορία διαμαγνητικών υλικών είναι οι υπεραγωγοί, για τους οποίους το $\chi \approx -1$.

Μία δεύτερη κατηγορία υλικών, για τα οποία το χ είναι μικρό αλλά θετικό με τιμές που κυμαίνονται από $10^{-5} \leq \chi \leq 10^{-3}$ είναι οι παραμαγνήτες. Η μαγνήτιση των υλικών αυτών είναι ασθενής και προσανατολίζεται προς την ίδια διεύθυνση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το αλουμίνιο, ο λευκόχρυσος και το μαγγάνιο.

Η πιο διαδεδομένη κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι σιδηρομαγνήτες. Η επιδεκτικότητα των υλικών αυτών είναι θετική, πολύ μεγαλύτερη από 1 και οι τιμές της κυμαίνονται από $50 \leq \chi \leq 10000$. Παραδείγματα αυτών των υλικών είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και διάφορες σπάνιες γαίες καθώς και κράματά τους.

Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών εκτός από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Πρόκειται για τους σιδηριμαγνήτες, τους αντισιδηρομαγνήτες, τους ελιμαγνήτες και τους υπερπαραμαγνήτες. Όλες αυτές οι κατηγορίες ανακαλύφθηκαν πολύ αργότερα από τις τρεις κλασσικές κατηγορίες των μαγνητικών υλικών που αναφέρονται παραπάνω. Σύμφωνα με τις μετρήσεις επιδεκτικότητας οι σιδηριμαγνήτες ξεχωρίζουν με μεγάλη δυσκολία από τους σιδηρομαγνήτες, ενώ οι αντισιδηρομαγνήτες και οι ελιμαγνήτες συγχέονταν για πολλά χρόνια με τους παραμαγνήτες.

1.17 Επιδεκτικότητα και διαπερατότητα σε παραμαγνήτες και σε διαμαγνήτες

Σε σταθερή θερμοκρασία και για σχετικά χαμηλές τιμές έντασης πεδίου H , οι μαγνητικές επιδεκτικότητες των διαμαγνητών και των παραμαγνητών είναι σταθερές. Υπό αυτές τις συνθήκες τα υλικά καλούνται «γραμμικά», δηλαδή το M είναι ανάλογο του H . Συνεπώς ισχύει η σχέση:

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \chi \vec{H} \Rightarrow \\ \vec{B} &= \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \\ &= \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H}\end{aligned}$$

Είναι προφανές ότι το μ είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από 1 στους παραμαγνήτες και λίγο μικρότερο από 1 στους διαμαγνήτες. Συγχρόνως το χ είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το 0 και λίγο μικρότερο από το 0 αντίστοιχα στα υλικά αυτά. Η γραμμικότητα που προέκυψε από την παραπάνω σχέση επιτρέπει τον υπολογισμό ανάμεσα στα B και H των υλικών για μικρές εντάσεις H . Για μεγαλύτερα H , η γραμμικότητα παύει να ισχύει και εμφανίζεται ακόμα και μαγνήτιση κορεσμού.

Στους σιδηρομαγνήτες ούτε το χ ούτε το μ έχουν σταθερή αξία. Τόσο η διαπερατότητα, όσο και η επιδεκτικότητα στους σιδηρομαγνήτες επηρεάζεται ισχυρά από το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο H . [1]

1.18 Σιδηρομαγνητικά υλικά

Μακράν η πιο σημαντική κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι σιδηρομαγνήτες. Η διαπίστωση αυτή προκύπτει τόσο από τη θεωρία όσο και από πρακτικές εφαρμογές. Οι εφαρμογές που έχουν τα υλικά αυτά είναι πολλαπλές και σημαντικές. Στις εφαρμογές στη μηχανική, οι σιδηρομαγνήτες χρησιμοποιούνται εξαιτίας των υψηλών τιμών διαπερατότητας, οι οποίες επιτρέπουν την επίτευξη υψηλών μαγνητικών επαγωγών από μέτρια μαγνητικά πεδία H . Εξαιτίας της ιδιότητάς τους να διατηρούν την μαγνήτισή τους και να δρουν ως πηγή μαγνητικού πεδίου και φυσικά εξαιτίας της ροπής μαγνητικού διπόλου που εμφανίζουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικούς κινητήρες. Είναι πραγματικά εκπληκτικό πως τα λίγα αυτά στοιχεία (σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο και μερικές λανθανίδες) είναι τόσο ζωτικής τεχνολογικής σημασίας.

Η μεγάλη σχετική διαπερατότητα είναι με διαφορά η πιο σημαντική ιδιότητα που έχουν τα μαλακά σιδηρομαγνητικά υλικά. Η διαπερατότητα των σιδηρομαγνητών δεν είναι σταθερή ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου όπως η αντίστοιχη των παραμαγνητών. Αντίθετα για να προσδιοριστεί η διαπερατότητα είναι απαραίτητη η μέτρηση της μαγνητικής επαγωγής B συναρτήσει της έντασης H σε ένα μεγάλο εύρος τιμών της τελευταίας, για να προκύψει η καμπύλη υστέρησης. Εξαιτίας της υψηλής διαπερατότητας αυτών των υλικών, χρησιμοποιούνται ως συμπυκνωτές της διερχόμενης μαγνητικής ροής. Οι μόνιμοι μαγνήτες (σκληρά μαγνητικά υλικά) δεν

έχουν τόσο υψηλές τιμές επιδεκτικότητας. Ωστόσο έχουν μεγάλη αντίσταση απομαγνήτισης που είναι η επόμενη πιο σημαντική ιδιότητα.

Οι σιδηρομαγνήτες μπορούν να μαγνητιστούν σχετικά μόνιμα. Με άλλα λόγια διατηρούν την μαγνήτισή τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το μαγνητικό πεδίο που τα μαγνήτισε. Ίσως αυτή να είναι η πιο εμφανής ιδιότητα των σιδηρομαγνητών. Η διατήρηση της μαγνήτισης είναι το στοιχείο που διακρίνει τους περισσότερους σιδηρομαγνήτες από τους παραμαγνήτες, οι οποίοι παρά το ότι προσανατολίζουν τα μαγνητικά τους δίπολα στη διεύθυνση ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου H , δεν μπορούν να διατηρήσουν τη μαγνήτισή τους αφού απομακρυνθεί το πεδίο.

Έτσι λοιπόν όταν το εξωτερικό πεδίο μηδενιστεί, το σιδηρομαγνητικό υλικό παρουσιάζει μία παραμένουσα μαγνητική επαγωγή B_r που οφείλεται στην παραμένουσα μαγνήτιση M_r . Τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση:

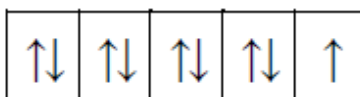
$$B_r = \mu_0 M_r$$

Ιδιαίτερη σημασία στις ιδιότητες έχει η παραμένουσα μαγνήτιση του υλικού, όταν κατά τη διάρκεια επιβολής του εξωτερικού πεδίου έχει ήδη επέλθει μαγνήτιση κορεσμού. [1]

1.19 Παραμαγνητικά υλικά

Οι παραμαγνήτες έχουν πολύ λιγότερες χρήσεις από τους σιδηρομαγνήτες. Στους παραμαγνήτες σε αντίθεση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά τα δίπολα των ατόμων δεν επιδρούν το ένα με το άλλο και για να ευθυγραμμιστούν πλήρως απαιτούνται μαγνητικά πεδία πολύ υψηλών εντάσεων.

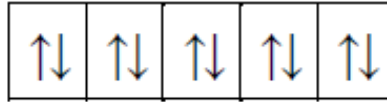
Τα παραμαγνητικά υλικά αποτελούνται συνήθως από άτομα με μονό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα, ώστε να υπάρχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, του οποίου το spin να δημιουργεί μαγνητική ροπή. Στα υλικά αυτά συγκαταλέγονται τα άτομα και τα ιόντα που δεν έχουν συμπληρώσει πλήρως τις εσωτερικές στιβάδες, όπως για παράδειγμα τα στοιχεία μεταπτώσεως. Υπάρχουν και παραμαγνητικά υλικά με ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα.



Παραδείγματα παραμαγνητικών υλικών αποτελούν ο λευκόχρυσος, το αλουμίνιο, το οξυγόνο και διάφορα άλατα π.χ. χλωριούχα, θειικά, ανθρακικά του μαγγανίου, του χρωμίου, του σιδήρου και του χαλκού. Τα άλατα και τα οξείδια των σπάνιων γαιών είναι ισχυρώς παραμαγνητικά. Την ιδιότητά τους αυτή την προσδίδουν τα ηλεκτρόνια της 4f υποστιβάδας. Αυτά είναι σε απόσταση από τον πυρήνα σχετικά πολύ μικρότερη από τις πλεγματικές αποστάσεις, τον οποίο προστατεύουν από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Επιπλέον δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι παραμαγνητικές ιδιότητες αποκτούν όλα τα σιδηρομαγνητικά υλικά πάνω από τη θερμοκρασία Curie.

1.20 Διαμαγνητικά υλικά – Θεώρηση υπεραγωγού

Τα στοιχεία που δεν έχουν μόνιμα ατομικά μαγνητικά δίπολα δεν παρουσιάζουν παραμαγνητικές ή σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Τα άτομα των στοιχείων αυτών έχουν συμπληρωμένες τις ηλεκτρονικές τους στιβάδες και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν μαγνητική ροπή. Όταν εφαρμοσθεί στα υλικά αυτά μαγνητικό πεδίο η επαγόμενη μαγνήτισή τους αντιτίθεται στο πεδίο αυτό, σύμφωνα με τον κανόνα του Lenz, με αποτέλεσμα η επιδεκτικότητά τους να είναι αρνητική.

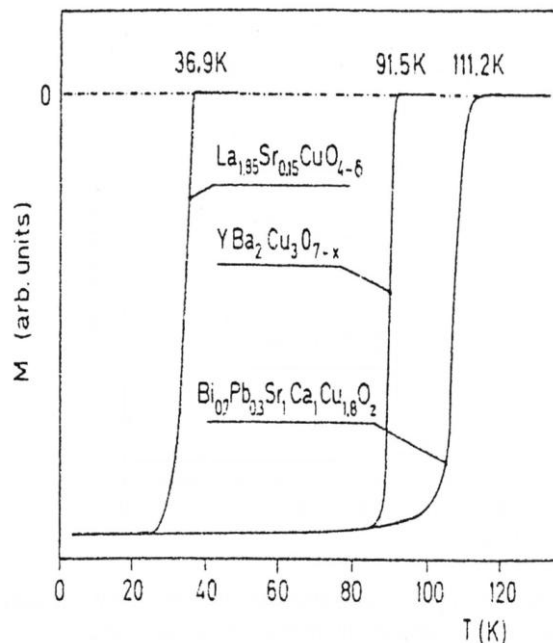


Στην κατηγορία των διαμαγνητών συγκαταλέγονται και οι υπεραγωγοί, οι οποίοι βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Η επιδεκτικότητα των υπεραγωγών οφείλεται στα μακροσκοπικά ρεύματα υψηλής έντασης μέσα στο υλικό, τα οποία αντιτίθενται στο εφαρμοζόμενο πεδίο, και όχι στην τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων. Για τον λόγο αυτό αποτελούν μία ειδική περίπτωση. Η επιδεκτικότητά τους είναι εξαρτημένη από τη θερμοκρασία, αφού πάνω από μία κρίσιμη τιμή χάνουν τις υπεραγωγίμες και κατά συνέπεια τις διαμαγνητικές τους ιδιότητες.

Μηδενική μαγνητική επαγωγή B μέσα σε υπεραγωγό:

$$B = \mu_0 \cdot H \cdot (1 + \chi) \quad B = \mu_0 \cdot (H + M)$$

Για $B = 0$ προκύπτει $\chi = -1$ και $M = -H$. Επομένως οι υπεραγωγοί είναι διαμαγνητικά υλικά και απωθούν τις γραμμές ροής ενός μαγνητικού πεδίου, όπως θα δούμε αναλυτικά και στο επόμενο κεφάλαιο.



Μαγνήτιση τριών αντιπροσωπευτικών υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για χαμηλά μαγνητικά πεδία. [2]

Κεφάλαιο 2^ο

Ιστορική Αναδρομή και Θεωρία της Υπεραγωγιμότητας

2.1 Ιστορική αναδρομή της Υπεραγωγιμότητας

Το 1908 ο Heike Kamerlingh Onnes στο Λάιντεν της Ολλανδίας υγροποίησε για πρώτη φορά το αέριο Ήλιο. Πέτυχε έτσι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν. Θέλησε τότε να ελέγξει πως συμπεριφέρεται η ηλεκτρική αντίσταση των μετάλλων σε αυτές τις πρωτόγνωρα χαμηλές θερμοκρασίες. Το 1911, μετρώντας την αντίσταση του Υδραργύρου, βρήκε ότι μειώνεται με τη θερμοκρασία με έναν ομαλό τρόπο μέχρι τη θερμοκρασία των $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$. Στη θερμοκρασία όμως αυτή η αντίσταση έπεσε ξαφνικά στο μηδέν. Έτσι για πρώτη φορά ο άνθρωπος παρατήρησε την καταπληκτική ιδιότητα της υπεραγωγιμότητας. Όσο η θερμοκρασία του Υδραργύρου διατηρούνταν κάτω από τους $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$, δεν εμφανιζόταν καμία αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα, που κυκλοφορούσε στον Υδράργυρο ανενόχλητο, χωρίς να χρειάζεται την επιβολή εξωτερικής τάσης. Όταν η θερμοκρασία ανέβαινε πάνω από $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$, ο Υδράργυρος επανερχόταν στην κανονική του κατάσταση μη μηδενικής αντίστασης.

Ο ίδιος ο Onnes και άλλοι ερευνητές μελέτησαν και άλλα μέταλλα. Μερικά από αυτά, όπως ο Χαλκός, ο Άργυρος, ο Χρυσός δεν έγιναν υπεραγωγοί όσο και να τα έχουμε ψύξει. Άλλα έγιναν: ο Ψευδάργυρος κάτω από $0,9 \text{ }^\circ\text{K}$, το Αλουμίνιο κάτω από $1,1 \text{ }^\circ\text{K}$, ο Κασσίτερος κάτω από $3,7 \text{ }^\circ\text{K}$, ο Μόλυβδος κάτω από $7,2 \text{ }^\circ\text{K}$, και το Νιόβιο, ο πρωταθλητής μεταξύ των στοιχείων, κάτω από τους $9,5 \text{ }^\circ\text{K}$. Συνολικά το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας εμφανίζεται υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας, στα 27 από τα 90 στοιχεία που υπάρχουν στη φύση. Πάντοτε όμως σε υπερβολικά χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στο απόλυτο μηδέν, θερμοκρασίες που για να επιτευχθούν απαιτούν την παρουσία υγρού Ηλίου. Το προφανές λοιπόν ερώτημα είναι αν μπορούμε να βρούμε ή να συνθέσουμε κάποιο κράμα ή χημική ένωση που να γίνεται υπεραγωγός σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το ερώτημα αυτό ξεκίνησε έναν επιστημονικό αγώνα δρόμου για την ανακάλυψη υλικών που παρουσιάζουν υπεραγωγιμότητα σε ολοένα υψηλότερη θερμοκρασία. Η κούρσα αυτή δεν είχε μόνο επιστημονικό ενδιαφέρον αλλά και σημαντικότητα πρακτικά κίνητρα. Π.χ. η χρησιμοποίηση υπεραγωγίων καλωδίων για τη μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας θα μπορούσε να οδηγήσει σε δραστική μείωση των απωλειών στις γραμμές μεταφοράς. Όμως παρά το επιστημονικό και πρακτικό ενδιαφέρον καθώς και τις άοκνες προσπάθειες των ερευνητών, το ρεκόρ της υψηλότερης θερμοκρασίας ανέβαινε με αραιά και μικρά βήματα: το 1933 έφτασε τους $10 \text{ }^\circ\text{K}$, με το Νιόβιο, το 1941 τους 15, το 1953 τους 17, το 1960 τους 18, το 1969 τους 21 και το 1973 τους $23 \text{ }^\circ\text{K}$, για μια ένωση του Νιοβίου με το Γερμάνιο (Nb_3Ge). Από τότε και μέχρι το 1986 το ρεκόρ αυτό των $23 \text{ }^\circ\text{K}$ δεν είχε καταρριφθεί. Έτσι, 75 χρόνια μετά την ανακάλυψη του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας, η υψηλότερη θερμοκρασία για υπεραγωγιμότητα παρέμενε στην περιοχή του απόλυτου μηδενός και απαιτούσε την ύπαρξη της περίπλοκης και ακριβής τεχνολογίας του υγρού Ηλίου. [3]

Στα 75 αυτά χρόνια το θερμοκρασιακό ρεκόρ ανέβηκε μόνο κατά 19 βαθμούς και τα 13 τελευταία χρόνια, από το 1973 μέχρι το 1986, η κατάσταση παρέμενε στάσιμη. Οι φιλοδοξίες είχαν πια περιοριστεί στο να ανέβει το ρεκόρ λίγους βαθμούς και να φθάσει στους 30 ° K, πράγμα που θα επέτρεπε τη χρήση υγρού Υδρογόνου ως ψυκτικού μέσου, αντί του πιο σπάνιου και ακριβού υγρού Ηλίου.

Έτσι είχαν τα πράγματα μέχρι που εμφανίστηκαν οι Georg Bednorz και Alex Muller φυσικοί στο εργαστήριο της IBM στη Ζυρίχη. Αντί να μελετήσουν κράματα μετάλλων όπως οι περισσότεροι, αποφάσισαν να δοκιμάσουν την τύχη τους σε μια σειρά από οξειδία του Χαλκού και άλλων μετάλλων, δηλαδή ενώσεις του Χαλκού και άλλων μετάλλων με το Οξυγόνο, που είχε συνθέσει και μελετήσει ο Claude Michel στο πανεπιστήμιο Καέν στη Γαλλία. Ο Michel και οι συνεργάτες του είχαν επισημάνει την ασυνήθιστα χαμηλή αντίσταση των οξειδίων αυτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς όμως να ελέγξουν για υπεραγωγιμότητα. Θα πρέπει να επισημάνει κανείς ότι τα μεταλλικά οξειδία είναι συνήθως μονωτές και εκ προοιμίου απορριπτέα ως υποψήφιοι υπεραγωγοί. Εντούτοις η εμφάνιση υπεραγωγιμότητας σε οξείδιο δεν ήταν χωρίς προηγούμενο: Το 1973 ο David Johnson στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια παρατήρησε ότι σε ένα οξείδιο του Λιθίου και Τιτανίου εμφανίστηκε υπεραγωγιμότητα. Το ίδιο συνέβη και 2 χρόνια αργότερα σε ένα οξείδιο του Βαρίου, Βισμούθιου και Μολύβδου που μελέτησε ο Art Sleight στα εργαστήρια της εταιρίας Ντυπόντ. Η υπεραγωγιμότητα όμως στα οξειδία αυτά εμφανίστηκε για θερμοκρασίες κάτω από 13 ° K, ενώ το ρεκόρ εκείνη την εποχή ήταν ήδη 23°K. Έτσι δεν δημιουργήθηκε ενδιαφέρον για τη μελέτη της υπεραγωγιμότητας σε μεταλλικά οξειδία.

Στις 27 Ιανουαρίου 1986, οι Bednorz και Muller χρησιμοποιώντας μια δική τους παραλλαγή των ενώσεων του Michel, δηλαδή ένα οξείδιο του Βαρίου, Λανθανίου και Χαλκού, συνέτριψαν το μέχρι τότε ακλόνητο ρεκόρ των 23 βαθμών. Το οξείδιό τους εμφάνισε μια εντυπωσιακή πτώση της ηλεκτρικής του αντίστασης στους 30 ° K. Η εργασία τους προς δημοσίευση είχε τον τίτλο «Ενδεχόμενη Υπεραγωγιμότητα Υψηλής Τc στο σύστημα La-Ba-Cu-O». Ένα μόλις χρόνο αργότερα η Σουηδική Ακαδημία απένειμε το βραβείο Νόμπελ Φυσικής στους Bednorz και Muller για την ανακάλυψη υπεραγωγιμότητας υψηλής θερμοκρασίας σε μεταλλικά οξειδία βασισμένα στο Χαλκό.

Ο Paul Chu καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Χιούστον στο Τέξας, είδε την εργασία των Bednorz και Muller και έκρινε πως η εργασία αυτή άνοιγε νέους ορίζοντες. Αποφάσισε λοιπόν να στρέψει την προσοχή και τις προσπάθειες του ίδιου και της ομάδας του στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας σε μεταλλικά οξειδία με βάση το Χαλκό. Αφού συνέθεσαν την χημική ένωση των Bednorz και Muller, μετά από πολλές παρασκευές δειγμάτων, επαλήθευσαν τις μετρήσεις τους. Στους 30 ° K ένα από τα δείγματα παρουσίασε τη χαρακτηριστική απότομη πτώση της ηλεκτρικής αντίστασης. Παρόλα αυτά, πολλά από τα δείγματα που παρασκεύαζαν δεν έδειξαν καθόλου υπεραγωγιμότητα, επειδή ουσιαστικό ρόλο στην επίτευξη υπεραγωγιμότητας έπαιζαν οι αναλογίες των αντιδρώντων υλικών, η θερμοκρασία έψησης, η ατμόσφαιρα έψησης, οι συνθήκες απόκτησης και άλλοι. (Οι Bednorz και Muller το τόνιζαν στη δημοσίευσή τους: Ο τρόπος παρασκευής των δειγμάτων φαίνεται ότι είναι κρίσιμης σημασίας). [3]

Ο Paul Chu και η ομάδα του είχαν την βάσιμη ελπίδα ότι όχι μόνο θα μπορούσαν να καταρρίψουν το πρόσφατο ρεκόρ των 30 ° K, αλλά ίσως να μπορούσαν να το συντρίψουν σε τέτοιο βαθμό, ώστε να ξεπεράσουν το φράγμα των 77 ° K. Στους 77 βαθμούς υγροποιείται το Άζωτο. Επομένως ψύξη πάνω και μέχρι τους 77 βαθμούς μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας ως ψυκτικό μέσο υγρό Άζωτο, ένα υλικό φθινό και εύκολα διαθέσιμο. Οι 77 βαθμοί Κέλβιν λοιπόν, ήταν ένα ορόσημο τεράστιας σημασίας.

Η ομάδα του Chu αποφάσισε να κινηθεί προς δύο κατευθύνσεις. Η μία ήταν ο προσδιορισμός του ακριβούς χημικού τύπου και της κρυσταλλικής δομής της ουσίας (του πώς ακριβώς τοποθετούνται στο χώρο τα άτομα της ενώσεως) που ήταν υπεύθυνη για την υπεραγωγιμότητα. Αυτό ήταν μια απαραίτητη αλλά δύσκολη δουλειά που απαιτούσε εξειδικευμένο εργαστήριο ακτίνων Χ. Η άλλη κατεύθυνση ήταν να ξαναγίνουν οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης υπό μεγάλη πίεση, (π.χ. 10 χιλιάδων ατμοσφαιρών) με σκοπό να διαπιστώσουν αν μεταβάλλεται η κρίσιμη θερμοκρασία με την πίεση και ίσως έτσι να έχουν κάποιες ενδείξεις για το πώς να ανεβάσουν την κρίσιμη θερμοκρασία. Η δεύτερη αυτή κατεύθυνση υλοποιήθηκε γρήγορα και έδωσε εντυπωσιακά αποτελέσματα: Η κρίσιμη θερμοκρασία έφτασε τους 40 ° K, όταν το δείγμα ήταν υπό πίεση!

Το αποτέλεσμα αυτό τους οδήγησε στην υποψία ότι αλλάζοντας τη σύνθεση και αντικαθιστώντας τα άτομα του Βαρίου με άτομα άλλων στοιχείων μικρότερου μεγέθους - μικρότερης ατομικής ακτίνας, θα είχαν το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα με την επιβολή πίεσης, δηλαδή την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας.

Ο Chu προκειμένου να αυξήσει την παραγωγικότητα της ομάδας του, ζήτησε από τον M. K. Wu, επίκουρο καθηγητή στο Πανεπιστήμιο της Αλαμπάμα και πρώην φοιτητή του, να συμμετάσχει στην προσπάθειά του, συνθέτοντας νέες ενώσεις υποψήφιες για υπεραγωγιμότητα υψηλής θερμοκρασίας. Ακολουθώντας την ιδέα του Chu για αντικατάσταση του Βαρίου με ένα παρόμοιο στοιχείο, που τα άτομά του όμως να είναι μικρότερα, αποφάσισαν να συνθέσουν την ένωση La-Sr-Cu-O, Λανθάνιο-Στρόντιο-Χαλκός-Οξυγόνο. Ήδη στις 14 Δεκεμβρίου 1986 είχε παρασκευασθεί η νέα ένωση και είχε μετρηθεί η ηλεκτρική της αντίσταση. Η υπεραγωγιμότητα εμφανίστηκε στους 39 ° K υπό ατμοσφαιρική πίεση, ένα νέο ρεκόρ.

Εν τω μεταξύ ξεκίνησε ένας επιστημονικός αγώνας δρόμου, με τις αλληπάλληλες καταρρίψεις ενός ρεκόρ, που φαινόταν μέχρι πρόσφατα ακλόνητο. Ότι δεν είχε επιτευχθεί στα 75 προηγούμενα χρόνια, ίσως μπορούσε να επιτευχθεί στις επόμενες ημέρες. Έτσι 10 Κέντρα Ερευνών ή Πανεπιστήμια των ΗΠΑ, ορισμένα στην Ιαπωνία και το Ινστιτούτο Φυσικής του Πεκίνου μπήκαν σε αυτόν τον φρενήρη αγώνα εργαζόμενοι με έναν χωρίς προηγούμενο ρυθμό, κρύβοντας τα μυστικά τους από τους ανταγωνιστές τους και θυσιάζοντας ορισμένες φορές δεοντολογικούς κανόνες στον βωμό της πρωτιάς. Επίσης αυτός ο επιστημονικός αγώνας δρόμου κίνησε το ενδιαφέρον και του παγκόσμιου τύπου.

Η ανατολή του 1987 βρήκε τις συνεργαζόμενες ομάδες του Chu και του Wu να παρασκευάζουν αδιάκοπα νέους υποψήφιους υπεραγωγούς. Δοκίμαζαν συνεχώς νέους συνδυασμούς και νέες αντικαταστάσεις διδασκόμενοι από τις πολλές άκαρπες προσπάθειές τους και τις λίγες επιτυχημένες. Αντί για Λανθάνιο, δοκίμαζαν τα παρόμοια στοιχεία Κασσιόπειο (Lu) ή Υτέρμπιο (Yb) ή Ύτριο (Y). Και στη θέση

του Βαρίου χρησιμοποιούσαν επίσης Στρόντιο ή Ασβέστιο ή Μόλυβδο. Σιγά-σιγά ανέβαζαν το ρεκόρ με μικρά βήματα στην περιοχή πάνω από 50 βαθμούς. Και πού και πού μερικά δείγματα εμφάνιζαν, δυστυχώς μόνο για λίγες ώρες, σημεία υπεραγωγιμότητας ακόμη και στους 100 βαθμούς.

Καθώς περνούσαν οι ημέρες, οι ομάδες των Chu και Wu εστίασαν την προσοχή τους στην ένωση Υτρίου-Βαρίου-Χαλκού-Οξυγόνου, Y-Ba-Cu-O, που φαινόταν η πιο ελπιδοφόρα. Τελικά στις 5 η ώρα το απόγευμα της 29^{ης} Ιανουαρίου 1987 ο Wu και οι συνεργάτες του από το Πανεπιστήμιο της Αλαμπάμα τηλεφώνησαν στον Chu για να τον πληροφορήσουν πως έχουν παρασκευάσει ένα δείγμα Y-Ba-Cu-O, που φαινόταν να είναι το καλύτερο μέχρι τότε και είναι έτοιμοι να εκτελέσουν την μέτρηση για την υπεραγωγιμότητα. Πράγματι η μέτρηση έγινε και συνέτριψε το μέχρι τότε παγκόσμιο ρεκόρ με την απίστευτη τιμή των 93 ° K! Ένα μικρό κομμάτι του δείγματος ήταν συνδεδεμένο με μια διάταξη που μέτραγε την ηλεκτρική του αντίσταση. Τοποθετήθηκε σε ένα ανοικτό δοχείο υγρού αζώτου. Άσπροι ατμοί θερμοκρασίας 77 ° K έβγαιναν από το δοχείο και έψυχαν το δείγμα. Καθώς η θερμοκρασία του έπεφτε, η ηλεκτρική του αντίσταση ελαττωνόταν με έναν ομαλό αναμενόμενο ρυθμό. Όταν όμως η θερμοκρασία του δείγματος έφθασε στους 93 ° K, συνέβη η συγκλονιστική επίτευξη της υπεραγωγιμότητας: Η αντίσταση του δείγματος έπεσε απότομα και τελικά μηδενίστηκε. Ηλεκτρικό ρεύμα διέρρεε το δείγμα χωρίς να επιβαλλόταν καμία ηλεκτρική τάση.

Την άλλη μέρα, ο Wu πέταξε στο Χιούστον έχοντας μαζί του και το πολύτιμο δείγμα, για να επαναλάβουν μαζί με τον Chu τη μέτρηση. Το θαυματουργό δείγμα δεν τους απογοήτευσε. Ξανά στους 93° K η ηλεκτρική του αντίσταση εμφάνισε τη χαρακτηριστική απότομη πτώση. Η υπεραγωγιμότητα των 93 βαθμών ήταν πραγματικότητα. Το φράγμα των 77 βαθμών είχε συντριβεί. Μια νέα τεχνολογική εποχή είχε γεννηθεί.

Οι αναπάντεχες και δραματικές ανακαλύψεις του 1986-1987 έθεσαν σε κίνηση μια τεράστια προσπάθεια σε τρεις αλληλένδετες κατευθύνσεις: (α) πρακτικές εφαρμογές, (β) κατανόηση της συμπεριφοράς των υπεραγωγών υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας, όπως το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ που αναφέρεται συνήθως ως YBCO ή Y123, (γ) ανακάλυψη ή σύνθεση νέων υλικών με επιθυμητές υπεραγωγίμες και άλλες ιδιότητες. Την περίοδο του 1987-1994 η κύρια προσπάθεια ήταν σε κεραμικά υλικά παρόμοια αλλά πιο σύνθετα από το YBCO. [3]

Το 1988 ο Hiroshi Maeda και οι συνεργάτες του ανέφεραν την επίτευξη υπεραγωγιμότητας στο σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) με θερμοκρασία μετάβασης T_c 85 ° K για το $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ - Bi2212, και T_c 110 ° K για το $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - Bi2223. Επίσης τον ίδιο χρόνο ανακοινώθηκε από τους Z. Sheng και A. Hermann υπεραγωγιμότητα στο σύστημα Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) με θερμοκρασία μετάβασης T_c 110 ° K για το $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ - Tl2212, και T_c 125 ° K για το $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - Tl2223. Ακολούθησαν το 1994 οι υπεραγωγοί του συστήματος Hg-Ba-Ca-Cu-O (Hg1223) με θερμοκρασία μετάβασης τους 135 ° K. Η ένωση Hg1223 εμπλουτισμένη με Θάλλιο (Tl), έφθασε στην κρίσιμη θερμοκρασία των 138 ° K. Αν δε υποβάλλει κανείς την ένωση αυτή σε ακραία υψηλή πίεση (περίπου 300.000 ατμόσφαιρες), η κρίσιμη θερμοκρασία αυξάνεται από 138 ° K σε περίπου 165 ° K. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα υλικά με βάση το Βισμούθιο (Bi), δηλαδή τα Bi2212 και Bi2223, έχουν ήδη βρει εφαρμογές στην κατασκευή υπεραγωγίων συρμάτων και καλωδίων.

Η επιστημονική έρευνα για τη σύνθεση νέων υπεραγωγών δεν περιορίστηκε σε υλικά του τύπου του YBCO. Μια σωρεία νέων ενώσεων έχει δημιουργηθεί. Μεταξύ των νέων και πρωτόγνωρων υπεραγωγών θα πρέπει κανείς να σημειώσει υλικά που βασίζονται στα λεγόμενα Φουλλερένια και σε συναφή μόρια του Άνθρακα. Το σύνθετο Φουλλερένιο που ανακαλύφθηκε το 1985, είναι ένα μόριο που αποτελείται από 60 άτομα Άνθρακα τοποθετημένα στην επιφάνεια μιας σφαίρας ακτίνας περίπου 3Å. Το σχήμα του μορίου θυμίζει μια μικρογραφία μπάλας ποδοσφαίρου, όπου οι χημικοί δεσμοί αντιστοιχούν στις ραφές και τα άτομα του C βρίσκονται εκεί που συναντώνται 3 ραφές. Τα Φουλλερένια (C_{60}) ενώνονται με αλκάλια ή και με αλογόνα και δημιουργούν στερεά που εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα με σχετικά υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Η ένωση Cs_3C_{60} έχει T_c που φτάνει τους 40 ° K, ενώ η ένωση Φουλλερενίων με Ιώδιο και Χλώριο εμφανίζει κρίσιμη θερμοκρασία στους 65 ° K. Εκτός από το τυπικό Φουλλερένιο, ο Άνθρακας δημιουργεί και μικροσκοπικά κυλινδρικά μόρια. Αυτοί οι νανοσωλήνες Άνθρακα ανοίγουν ενδιαφέρουσες προοπτικές για περαιτέρω σμίκρυνση των τσιπ και ανάπτυξη της λεγόμενης νανοτεχνολογίας. Το 2001 διαπιστώθηκε ότι και οι νανοσωλήνες Άνθρακα μπορούν να γίνουν υπεραγωγοί με κρίσιμη θερμοκρασία γύρω στους 15° K. [3]

Το 2001 επίσης, ανακαλύφθηκε από την ερευνητική ομάδα των Ιαπώνων επιστημόνων J. Akimitsu και J. Namagatsu, ότι το διβωρίδιο του μαγνησίου (MgB_2), γνωστό ήδη από την δεκαετία του 1950, παρουσιάζει υπεραγωγίμες ιδιότητες με κρίσιμη θερμοκρασία $T_c = 39$ K. Η ανακάλυψη αυτή προκάλεσε παγκόσμιο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι το MgB_2 ήταν ο πρώτος συμβατικός υπεραγωγός που δεν ήταν οξειδίο, με απλή κρυσταλλική δομή, αλλά σχεδόν διπλάσια κρίσιμη θερμοκρασία σε σύγκριση με άλλες ενδομεταλλικές ενώσεις, π.χ. Nb_3Ge . Η ανακάλυψη αυτή έδωσε νέα ώθηση στο πεδίο της υπεραγωγιμότητας και οι έρευνες στράφηκαν σε ενώσεις που δεν είναι οξειδία και ειδικότερα σε ενώσεις βορίου.

Το 2015 ανακαλύφθηκε πως το H_2S (υδρόθειο), γίνεται υπεραγωγίμο στους 203,5° K αν υποβληθεί σε ακραία υψηλή πίεση της τάξης των 155 GPa.

2.2 Εισαγωγή και εκλαΐκευση της θεωρίας της υπεραγωγιμότητας

2.2.1 Τα χαρακτηριστικά φαινόμενα της υπεραγωγιμότητας

2.2.1.1 Συνηθισμένη μεταλλική αγωγιμότητα

Κάθε μέταλλο αποτελείται από άτομα, που με τη σειρά τους αποτελούνται από θετικά φορτισμένους πυρήνες και αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια, τα οποία περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα. Στη μεταλλική κατάσταση τα εξωτερικά ηλεκτρόνια κάθε ατόμου κάτω από την επίδραση των γειτονικών ατόμων αποκολλώνται από τον αντίστοιχο πυρήνα τους και προχωρούν από πυρήνα σε πυρήνα διατρέχοντας το μέταλλο προς όλες τις κατευθύνσεις και σε όλη την έκτασή του. Με άλλα λόγια, τα εξωτερικά ηλεκτρόνια από πλανήτες (γύρω από τον αντίστοιχο πυρήνα) γίνονται πλάνητες, που περιπλανώνται μέσα σε ολόκληρο το μέταλλο χωρίς συγκεκριμένη κατεύθυνση. Αν τώρα επιβάλουμε μια εξωτερική ηλεκτρική δύναμη, τα περιπλανώμενα αυτά ηλεκτρόνια αποκτούν μια πρόσθετη συστηματική κίνηση κατά τη διεύθυνση της εξωτερικής δύναμης. Αφού κάθε ηλεκτρόνιο είναι ηλεκτρικά φορτισμένο, η συστηματική αυτή κίνηση συνεπάγεται μια ροή ηλεκτρικού φορτίου, δηλαδή ένα ηλεκτρικό ρεύμα. Το ηλεκτρικό ρεύμα I , είναι ανάλογο της μέσης ταχύτητας των ηλεκτρονίων, η οποία με τη σειρά της καθορίζεται από δύο αντίρροπες δυνάμεις: από την εξωτερική ηλεκτρική δύναμη (η οποία είναι ανάλογη της τάσης, V , που εφαρμόζουμε), που τείνει να αυξήσει την ταχύτητα των ηλεκτρονίων και από τη δύναμη λόγω τριβών, η οποία τείνει να μηδενίσει τη μέση ταχύτητα των ηλεκτρονίων. Η μέση ταχύτητα, επομένως και το ρεύμα, που θα αποκτήσει τελικά κάθε ηλεκτρόνιο, είναι ανάλογη της εξωτερικής δύναμης, δηλαδή ανάλογη της τάσης V και αντιστρόφως ανάλογη της τριβής, ήτοι:

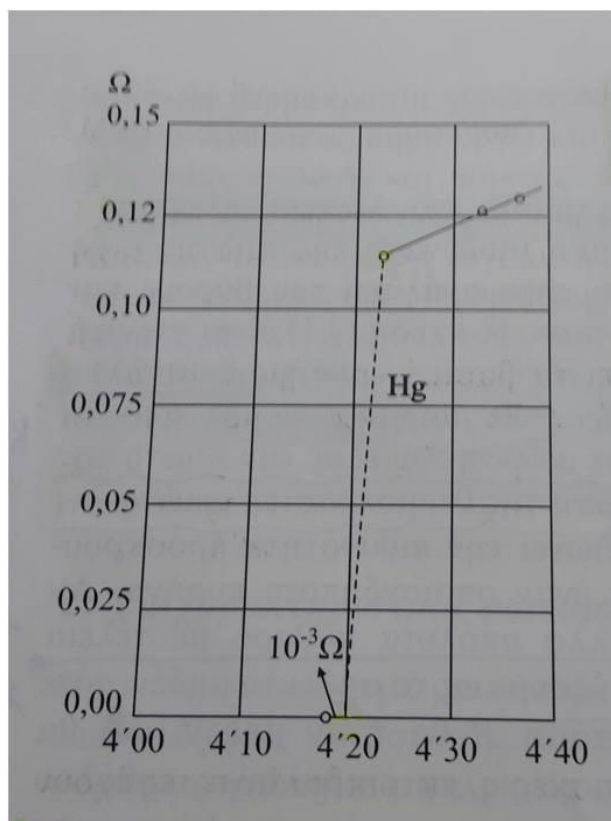
$$I = \frac{V}{R}$$

όπου το R είναι ανάλογο της δύναμης τριβής και λέγεται ηλεκτρική αντίσταση.

Η σχέση αυτή είναι το ηλεκτρικό ισοδύναμο της πτώσης ενός αλεξιπτωτιστή, που η τελική του ταχύτητα είναι ανάλογη του βάρους και αντιστρόφως ανάλογη της αντιστάσεως του αέρα. Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Ohm. Η ηλεκτρική αντίσταση R εξαρτάται από τις διαστάσεις του αγωγού, από το είδος του υλικού, την καθαρότητά του και από τη θερμοκρασία. Εν γένει για τα μέταλλα έχουμε μείωση του R με την πτώση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο ότι η πτώση της θερμοκρασίας μειώνει τις ταλαντώσεις των πυρήνων και επομένως μειώνει την πιθανότητα προσκρούσεως του κάθε κινούμενου ηλεκτρονίου σε έναν οποιονδήποτε πυρήνα. Αν μπορούσαμε να κατασκευάσουμε ένα μέταλλο απόλυτα καθαρό με τέλεια κρυσταλλική δομή και αν μπορούσαμε να το ψύξουμε ως το απόλυτο μηδέν, τότε θα εξαλείφαμε κάθε πηγή τριβής, η αντίσταση R θα ήταν μηδέν και θα μπορούσαμε να είχαμε ηλεκτρικό ρεύμα I , χωρίς να επιβάλουμε καθόλου εξωτερική τάση. Μια τέτοια ιδεατή κατάσταση φαίνεται ανέφικτη. Είναι όμως εφικτό να πετύχουμε πολύ μικρό R , αν έχουμε σχετικά καθαρό μέταλλο και όσο το δυνατόν πιο χαμηλή θερμοκρασία. [3]

2.2.1.2 Υπεραγωγιμότητα

Ο Kammerlingh Onnes με την υγροποίηση του Ηλίου(He) ήταν σε θέση να πετύχει εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (μερικούς βαθμούς πάνω από το απόλυτο μηδέν) και να ελέγξει πειραματικά τη θεωρία για την ηλεκτρική αντίσταση που αναφέρθηκε παραπάνω. Διάλεξε τον Υδράργυρο(Hg) για τα πειράματά του, επειδή ο Hg μπορούσε εύκολα να παρασκευαστεί σε αρκετά καθαρή κατάσταση. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Η ηλεκτρική αντίσταση R μειώνεται με την πτώση της θερμοκρασίας, όπως το περιμέναμε. Όταν όμως φτάσει κανείς στη θερμοκρασία των $4,2^{\circ}\text{K}$, κάτι τελείως αναπάντεχο συμβαίνει: Η ηλεκτρική αντίσταση R πέφτει απότομα στο μηδέν. Όλες οι τριβές εξαφανίζονται. Και όμως ότι προκαλούσε τις τριβές μέχρι τη θερμοκρασία των $4,2^{\circ}\text{K}$ εξακολουθεί να υπάρχει. Και οι πυρήνες εξακολουθούν να ταλαντώνονται και επομένως να συγκρούονται με τα κινούμενα ηλεκτρόνια, αλλά και οι ακαθαρσίες του Hg παραμένουν. Εντούτοις όλα αυτά τα εμπόδια αφήνουν πλέον ένα ποσοστό από τα ηλεκτρόνια τελείως ανεπηρέαστα. Εκείνα τα ηλεκτρόνια που απέκτησαν τη μυστήρια ιδιότητα να μένουν ανεπηρέαστα από τις δυνάμεις τριβής θα τα χαρακτηρίσουμε σαν υπεραγώγιμα, ενώ τα άλλα, που ακολουθούν το νόμο του Ohm θα τα ονομάζουμε κανονικά. Μπορούμε πια να πούμε ότι ο Υδράργυρος για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $4,2^{\circ}\text{K}$ έχει μόνο κανονικά ηλεκτρόνια, ενώ για θερμοκρασίες μικρότερες από $4,2^{\circ}\text{K}$ ένα ποσοστό των κανονικών ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε υπεραγώγιμα. Μεταγενέστερα πειράματα έδειξαν ότι το ποσοστό των υπεραγώγιμων ηλεκτρονίων για τον Hg αυξάνει από το μηδέν και πλησιάζει το 100%, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται από τους $4,2^{\circ}\text{K}$ και πλησιάζει το απόλυτο μηδέν. [3]



Το ολικό ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί πια να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες:

$$I=I_k+I_v$$

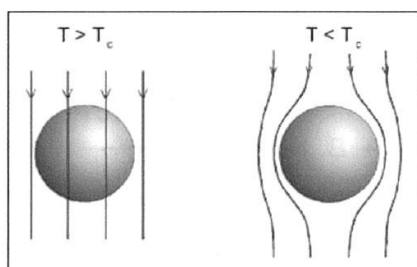
όπου το I_k , που οφείλεται στα κανονικά ηλεκτρόνια, ακολουθεί το νόμο του Ohm και το I_v , που οφείλεται στα υπεραγωγά ηλεκτρόνια, πρέπει να ακολουθεί έναν νέο νόμο που να εκφράζει την ανυπαρξία δυνάμεων τριβής. Ένας τέτοιος νόμος, που προτάθηκε από τον London, έχει τη μορφή:

$$I_v \sim A,$$

Όπου το A είναι το ονομαζόμενο διανυσματικό δυναμικό. Υπενθυμίζουμε ότι ο ρυθμός της χρονικής μεταβολής του A είναι ανάλογος της εξωτερικής τάσης. Επομένως ο νόμος αυτός συνεπάγεται ότι ο ρυθμός χρονικής μεταβολής του ρεύματος είναι ανάλογος της τάσης, πράγμα που σημαίνει ότι, αν η τάση είναι μηδέν, η χρονική μεταβολή του ρεύματος (και όχι απαραίτητα το ίδιο το ρεύμα), θα είναι μηδέν. Με άλλα λόγια συνεπάγεται ότι το ρεύμα παραμένει σταθερό απουσία τάσεως, δηλαδή συνεπάγεται την ανυπαρξία τριβών! Ο συνδυασμός των εξισώσεων αυτών με τις βασικές εξισώσεις του Maxwell που διέπουν τα ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα, μας επιτρέπει μια επιτυχή ποσοτική μελέτη της ηλεκτρομαγνητικής συμπεριφοράς των υπεραγωγών.

2.2.1.3 Φαινόμενο Meissner – Ochsensfeld

Τα υπεραγωγά υλικά εκτός από τις εντυπωσιακές ηλεκτρικές ιδιότητες έχουν και περίεργη μαγνητική συμπεριφορά, που είναι γνωστή σαν φαινόμενο Meissner: Δεν επιτρέπουν στο μαγνητικό πεδίο να διεισδύσει στο εσωτερικό τους. Ακόμη και αν ξεκινήσουμε με το υλικό στην κανονική του κατάσταση παρουσία μαγνητικού πεδίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα και το ψύξουμε στη συνέχεια κάτω από τη θερμοκρασία υπεραγωγιμής μεταβάσεως T_c , το υλικό θα αποβάλει το μαγνητικό πεδίο από το εσωτερικό του, όπως φαίνεται και στο σχήμα. Υπάρχουν δύο τύποι υπεραγωγών. Στον τύπο I η αποβολή του μαγνητικού πεδίου γίνεται μονομιάς από όλο τον όγκο τους. Στον τύπο II εμφανίζεται μια μικτή κατάσταση όπου συνυπάρχουν πολλές περιοχές και κανονικής και υπεραγωγιμής συμπεριφοράς. Αξίζει να τονιστεί εδώ ότι η σχέση που περιγράφει σωστά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υπεραγωγών, προβλέπει επίσης και την αποβολή του μαγνητικού πεδίου από το εσωτερικό των υπεραγωγών. Επομένως, μπορούμε να πούμε ότι η ερμηνεία των ηλεκτρομαγνητικών ιδιοτήτων των υπεραγωγών ανάγεται στην ερμηνεία της παραπάνω εξισώσεως, του London. [3]

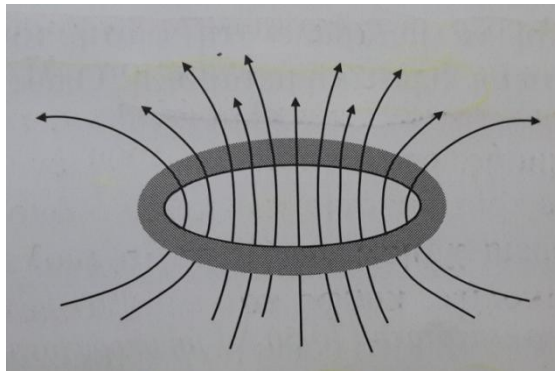


Το φαινόμενο Meissner, που είναι άρρηκτα δεμένο με την υπεραγωγιμότητα, περιέχει το σπέρμα της αυτοκαταστροφής της. Πράγματι, η παραμόρφωση των δυναμικών γραμμών του μαγνητικού πεδίου, που εικονίζεται στο παραπάνω σχήμα, συνεπάγεται αύξηση της ενέργειας του συστήματος. Όταν αυτή η αύξηση υπερβεί το ενεργειακό κέρδος που προέκυψε από τη μετάβαση στην υπεραγωγίμη κατάσταση, συμφέρει το σύστημα να επανέλθει στην κανονική του κατάσταση. Επομένως, για κάθε συγκεκριμένο υπεραγωγό υπάρχει μια κρίσιμη τιμή του μαγνητικού πεδίου, πάνω από την οποία η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται ολοσχερώς. Επειδή η ροή ηλεκτρικού φορτίου δημιουργεί πάντα μαγνητικό πεδίο, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι κάθε υπεραγωγός μπορεί να μεταφέρει μέχρι μια μέγιστη τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος. Η κρίσιμη τιμή του ρεύματος εξαρτάται και από άλλους παράγοντες εκτός του μαγνητικού πεδίου που προκαλεί και για αυτό το λόγο είναι συνήθως χαμηλότερη από όσο θα περίμενε κανείς με βάση το παραπάνω επιχείρημα. Αν ξεπεράσουμε την τιμή αυτή, θα δημιουργηθεί μαγνητικό πεδίο μεγαλύτερο από την κρίσιμη τιμή και η υπεραγωγιμότητα θα καταστραφεί. Έτσι ένας καλός υπεραγωγός δεν κρίνεται μόνο από το πόσο υψηλή είναι η κρίσιμη θερμοκρασία του, αλλά και από το πόσο μεγάλο είναι το κρίσιμο μαγνητικό του πεδίο και το κρίσιμο ρεύμα του. Και φυσικά, από τις καλές του μηχανικές ιδιότητες, δηλαδή αν είναι ελατός, ώστε να μπορούμε να φτιάξουμε σύρματα, αν έχει μηχανική αντοχή και επίσης και από το χαμηλό κόστος. Για παράδειγμα αναφέρουμε ένα κράμα Νιοβίου-Τιτανίου, που παράγεται εδώ και πολλά χρόνια σε μεγάλη κλίμακα εμπορικά, με κρίσιμη θερμοκρασία 9 βαθμών Κέλβιν, μέγιστη τιμή μαγνητικού πεδίου (στους 4,2 βαθμούς) ίση με 110.000 Gauss και μέγιστη τιμή ρεύματος μέχρι 500.000 Ampere ανά τετραγωνικό εκατοστό. Ένας άλλος υπεραγωγός, που παράγεται σε εμπορική κλίμακα, είναι μια ένωση του Νιοβίου με τον Κασσίτερο (Nb_3Sn) με κρίσιμη θερμοκρασία 17°K, μέγιστο μαγνητικό πεδίο μέχρι 250.000 Gauss και κρίσιμο ρεύμα μέχρι 5.000.000 Ampere ανά cm^2 . Για σύγκριση ο νέος υπεραγωγός Y-Ba-Cu-O, έχει κρίσιμη θερμοκρασία γύρω στους 98°K και μέγιστο μαγνητικό πεδίο εκατομμυρίων Gauss. Η κρίσιμη τιμή ρεύματος είναι όμως πολύ χαμηλή και οι μηχανικές ιδιότητες, αφού πρόκειται για κεραμικό υλικό, κακές. Θα χρειαστούν ίσως χρόνια ερευνών μέχρις ότου αντιμετωπισθούν όλα αυτά τα προβλήματα και γίνει δυνατή η πλήρης αξιοποίηση των τεράστιων τεχνολογικών δυνατοτήτων των νέων υπεραγωγών. [3]

2.2.2 Κβαντικά και κυματικά φαινόμενα σε υπεραγωγούς

2.2.2.1 Κβαντισμός της μαγνητικής ροής

Θεωρούμε ότι ο κλειστός αγώγιμος δακτύλιος του παρακάτω σχήματος βρίσκεται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο και ότι οι κατευθυνόμενες γραμμές είναι οι δυναμικές γραμμές του πεδίου. Ο ορισμός της μαγνητικής ροής Φ που περικλείεται από το δακτύλιο είναι εξ ορισμού το γινόμενο της μέσης τιμής του μαγνητικού πεδίου επί το εμβαδόν της επιφάνειας που καταλήγει στο δακτύλιο και είναι κάθετη στις δυναμικές γραμμές του πεδίου. [3]



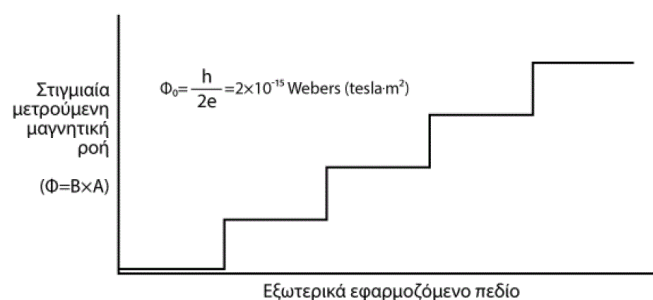
Θα περίμενε κανείς ότι η μαγνητική ροή, όντας το γινόμενο του πεδίου επί το εμβαδόν μιας επιφάνειας, θα μπορούσε να πάρει οποιαδήποτε τιμή. Και αυτό πράγματι συμβαίνει, όταν ο δακτύλιος είναι ένας συνηθισμένος αγωγός. Όταν όμως ο δακτύλιος είναι υπεραγώγιμος, το πείραμα έδειξε ότι οι μόνες δυνατές τιμές της μαγνητικής ροής είναι ακέραια πολλαπλάσια μιας ελάχιστης τιμής Φ_0 , που μπορεί να ονομαστεί το κβάντο της μαγνητικής ροής. Έχουμε δηλαδή ότι:

$$\Phi = n\Phi_0, \quad n=0,1,2,\dots$$

Το κβάντο της μαγνητικής ροής Φ_0 βρέθηκε ότι είναι ίσο με:

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e} \cong 2 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2,$$

όπου $h=2\pi\hbar$ είναι η αρχική σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός στο κενό και e το μέγεθος του φορτίου του ηλεκτρονίου.



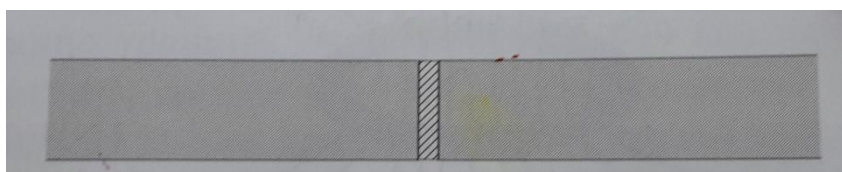
Κβάντωση Μαγνητικής Ροής.

Επομένως η μαγνητική ροή μέσω υπεραγωγίου δακτυλίου εμφανίζει το φαινόμενο του κβαντισμού, δηλαδή την ιδιότητα να μην μπορεί να πάρει συνεχείς τιμές, αλλά μόνο διακριτές. Αυτή η παράξενη ιδιότητα εμφανίζεται πολύ συχνά σε μικροσκοπική κλίμακα και αποτέλεσε έναν από τους βασικούς λόγους που μας ανάγκασαν να τροποποιήσουμε ριζικά την Κλασική Μηχανική και να αναπτύξουμε μια νέα Μηχανική, η οποία για προφανείς λόγους λέγεται Κβαντική Μηχανική. Η υπεραγωγιμότητα μας παρέχει λοιπόν τη σχεδόν μοναδική ευκαιρία να παρατηρήσουμε το εντυπωσιακό φαινόμενο του κβαντισμού σε μακροσκοπική κλίμακα. Οι μόνες άλλες περιπτώσεις που έχουμε κβαντισμό σε μακροσκοπική κλίμακα είναι στο φαινόμενο της υπερρευστότητας του υγρού Ηλίου και στο κβαντικό φαινόμενο Hall.

2.2.2.2 Φαινόμενο Josephson

Η ιδιότητα του κβαντισμού είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την κυματική φύση της ύλης. Για αυτό άλλωστε η Κβαντομηχανική ονομάζεται και Κυματομηχανική. Επομένως, αν η υπεραγωγιμότητα επιτρέπει την εκδήλωση σε μακροσκοπική κλίμακα κβαντικών φαινομένων, θα πρέπει να επιτρέπει και την εκδήλωση κυματικών φαινομένων. Για να παρατηρήσει κανείς το κύμα, θα πρέπει να είναι σε θέση να μεταβάλει τη φάση του κύματος, ώστε να εμφανιστεί η χαρακτηριστική κυματική μεταβολή. Η μεταβολή της φάσεως οφείλεται στην ύπαρξη εξωτερικών ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων. Έχουμε όμως δει ήδη ότι στο εσωτερικό ενός υπεραγωγού δεν εισχωρούν ούτε μαγνητικά πεδία (φαινόμενο Meissner) ούτε ηλεκτρικά πεδία (γιατί τότε θα είχαμε άπειρο ρεύμα). Επομένως, για να δούμε τον κυματικό χαρακτήρα της ύλης, θα πρέπει να επινοήσουμε μια διάταξη που να έχει την ιδιότητα της υπεραγωγιμότητας, αλλά να μπορούμε ταυτόχρονα να παρεμβάλλουμε και εξωτερικά πεδία. Μια τέτοια διάταξη φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτό που έχουμε πετύχει με τη διάταξη αυτή είναι αφενός μεν μια λύση της συνέχειας του υπεραγωγού, ώστε να μπορούμε να παρεμβάλλουμε εξωτερικά πεδία, αφετέρου δε, κάνοντας το ενδιάμεσο στρώμα εξαιρετικά λεπτό, να επιτρέψουμε στα ηλεκτρόνια να υπερπηδήσουν το στρώμα, ώστε να μην υπάρχει διακοπή της ηλεκτρονικής ροής. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του φαινομένου σήραγγας, tunneling, των συζευγμένων ηλεκτρονίων-ζευγών Cooper του υπεραγωγού.

Η τεχνολογία της κατασκευής τέτοιων επαφών είναι εξαιρετικά λεπτεπίλεπτη, γιατί αντιμετωπίζει από τη μια μεριά τον κίνδυνο βραχυκυκλώσεως της επαφής και από την άλλη τον κίνδυνο διακοπής της ηλεκτρονικής ροής. [3]



Διάταξη επαφής όπου ένα λεπτότατο (10-50 Å) μη υπεραγωγίο στρώμα διαχωρίζει δύο υπεραγωγούς.

Το 1962 ο Brian Josephson διατύπωσε τη θεωρητική πρόβλεψη ότι το υπεραγώγιμο ρεύμα της παραπάνω διάταξης του σχήματος έχει τη χαρακτηριστική ημιτονοειδή μορφή:

$$I_v = I_0 \sin \varphi,$$

όπου η χρονική μεταβολή της φάσης φ εξαρτάται από την εξωτερική τάση V , που εφαρμόζεται στην επαφή, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V$$

και η χωρική μεταβολή της φάσης φ εξαρτάται από το μαγνητικό πεδίο.

Επομένως, αν δεν εφαρμόσουμε κανένα πεδίο, μπορούμε να έχουμε ρεύμα, που φυσικά δεν ξεπερνάει την τιμή I_0 . Δηλαδή παρά όλη τη λύση της συνέχειας, η ιδιότητα της υπεραγωγιμότητας διατηρείται. Αν τώρα εφαρμόσουμε μια συνεχή, δηλαδή σταθερή τάση V , τότε συνδυάζοντας τις ανωτέρω εξισώσεις θα έχουμε:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi_0)$$

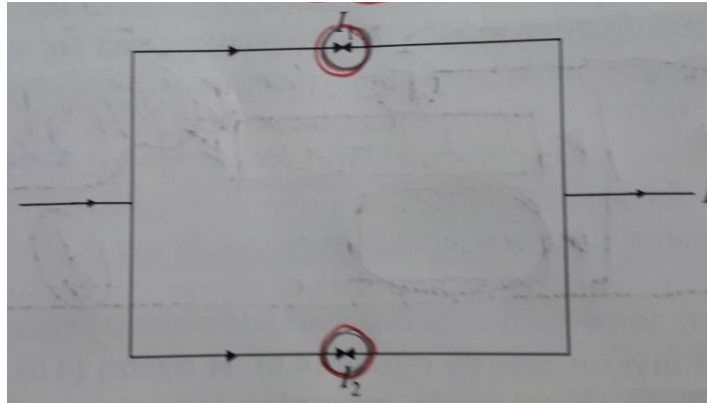
$$\omega = \frac{2e}{\hbar} V$$

δηλαδή μια σταθερή τάση προκαλεί ένα εναλλασσόμενο ρεύμα, του οποίου η κυκλική συχνότητα δίνεται από την ανωτέρω σχέση. Η σχέση αυτή είναι όχι μόνο εντυπωσιακή αλλά και θεμελιώδης σημασίας για ολόκληρη τη Φυσική. Μετρώντας το ω και το V με μεγάλη ακρίβεια, πετύχαμε την ακριβέστερη τιμή του λόγου e / \hbar και την ακριβέστερη τιμή της σταθεράς λεπτής υφής, $\alpha \equiv e^2 / \hbar c$, πράγμα που επέτρεψε να ελέγξουμε περαιτέρω την κβαντική ηλεκτροδυναμική.

Επειδή η συχνότητα μπορεί να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια, η ανωτέρω σχέση επιτρέπει τη μέτρηση της τάσεως με μεγάλη ακρίβεια. Ήδη πολλές χώρες και εργαστήρια αναπαράγουν το standard volt με χρήση της ανωτέρω σχέσης και από την 1-1-90 το standard volt ορίζεται μέσω αυτής της σχέσης. Μετρώντας διακυμάνσεις της συχνότητας μπορεί κανείς να μετρήσει διακυμάνσεις της τάσεως, που είναι ανάλογες της θερμοκρασίας. Επομένως μπορεί να κατασκευάσει κανείς πολύ ευαίσθητα θερμόμετρα, ακρίβειας χιλιοστού του βαθμού, τα οποία λειτουργούν σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ως και μερικά χιλιοστά του βαθμού πάνω από το απόλυτο μηδέν. [3]

2.2.2.3 Αρχή λειτουργίας SQUID

Ένα από τα κύρια φαινόμενα του κύματος είναι η συμβολή, το ότι δηλαδή η υπέρθεση δύο κυμάτων αλλού προκαλεί μείωση μέχρι και μηδενισμό και αλλού εμπλουτισμό του κύματος. Στην περίπτωση μας μπορούμε να πετύχουμε συμβολή των υπεραγωγίων ηλεκτρονίων υπερθέτοντας τα υπεραγωγία ρεύματα που περνούν από δύο διαφορετικές επαφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Διάταξη υπεραγωγίσιμης κβαντικής συσκευής συμβολής συνεχούς ρεύματος (DC SQUID).

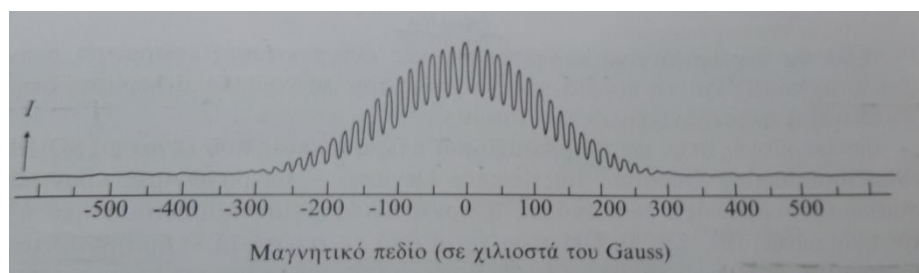
Βάσει της σχέσεως $I_v = I_0 \sin \varphi$, έχουμε ότι:

$$I = I_1 + I_2 = I_0 \sin \varphi_1 + I_0 \sin \varphi_2 = 2I_0 \sin \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \cos \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}$$

Μπορεί να δείξει κανείς ότι η διαφορά $\varphi_1 - \varphi_2$, στην περίπτωση που έχουμε σταθερό μαγνητικό πεδίο και μηδενική τάση, είναι ίση με $2\pi\Phi/\Phi_0$, όπου Φ είναι η μαγνητική ροή που περικλείεται στο βρόχο του παραπάνω σχήματος. Επομένως το ολικό ρεύμα I είναι ανάλογο του $\cos \pi\Phi/\Phi_0$ και επομένως θα μεταβάλλεται συνημιτονοειδώς με το μαγνητικό πεδίο. [3]

$$I \sim \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0}$$

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η πειραματική επαλήθευση αυτής της πρόγνωσης. Από το σχήμα φαίνεται πως η πειραματική καμπύλη είναι πιο περίπλοκη από τον παραπάνω απλό νόμο. Αυτό οφείλεται στις πεπερασμένες διαστάσεις κάθε επαφής.



Το ρεύμα I της διατάξεως του παραπάνω σχήματος ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου.

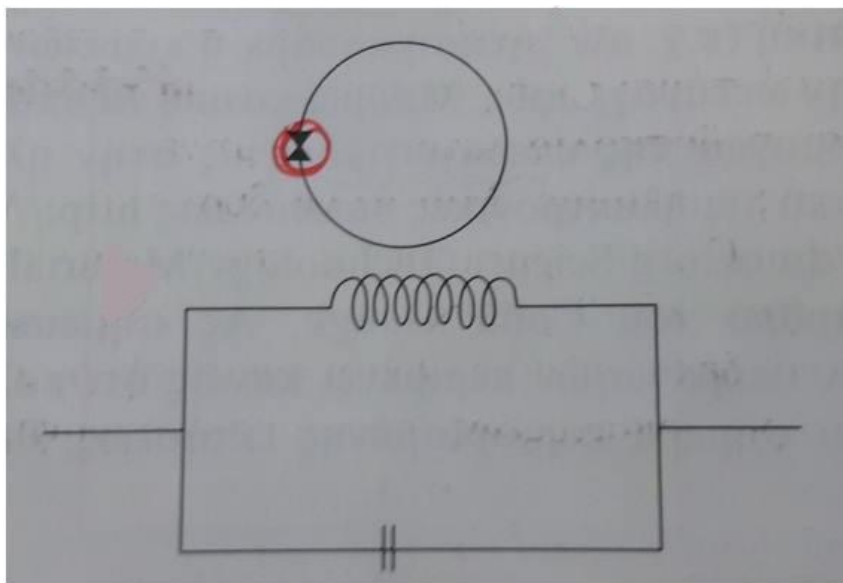
Η αρχή λειτουργίας λοιπόν των διατάξεων SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices – υπεραγώγιμες κβαντικές συσκευές συμβολής), παρουσιάστηκε προηγουμένως, στην διάταξη του παραπάνω σχήματος.

Όπως φαίνεται από τη σχέση $I \sim \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0}$,

μεταβολές στη μαγνητική ροή της τάξεως του $\Phi_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ προκαλούν σημαντικές μεταβολές στο ρεύμα και επομένως μπορούν να διαπιστωθούν εύκολα. Εάν η επιφάνεια του βρόχου στη διάταξη του παραπάνω σχήματος είναι 2 cm^2 , τότε οι μεταβολές αυτές της μαγνητικής ροής προέρχονται από μεταβολές του μαγνητικού πεδίου της τάξεως 10^{-7} Gauss . Το συμπέρασμα είναι ότι μπορούμε με τη διάταξη του ανωτέρω σχήματος να μετρήσουμε μαγνητικά πεδία της τάξεως 10^{-7} Gauss . Χρησιμοποιώντας έξυπνες ενισχυτικές διατάξεις έχουν μετρηθεί με χρήση SQUID πεδία μέχρι 10^{-11} Gauss , πράγμα που σημαίνει πολλές χιλιάδες φορές μεγαλύτερη ακρίβεια και ευαισθησία από οποιουδήποτε άλλου τύπου μαγνητόμετρο. [3]

Εκτός από τα SQUID συνεχούς ρεύματος, που η αρχή λειτουργίας τους φάνηκε στο ανωτέρω σχήμα, υπάρχουν και τα SQUID εναλλασσόμενου ρεύματος που εικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Στα SQUID αυτά μετράει κανείς τη συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος, που εξαρτάται από την ολική αυτεπαγωγή της διατάξεως $L_{ολ}$. Το $L_{ολ}$ εξαρτάται και από την αυτεπαγωγή του υπεραγώγιμου βρόχου, L_b , η οποία είναι εξ ορισμού ίση με το λόγο Φ/I_b . Το υπεραγώγιμο ρεύμα I_b , λόγω του φαινομένου Josephson, εξαρτάται από τη μαγνητική ροή Φ ως εξής:

$$I_b \sim \sin \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}.$$



Διάταξη SQUID εναλλασσόμενου ρεύματος. Αποτελείται από ένα κύκλωμα συντονισμού LC συζευγμένο με έναν υπεραγώγιμο βρόχο που περιέχει μια επαφή Josephson.

Έτσι λοιπόν, λόγω της παραπάνω σχέσεως, πολύ μικρές μεταβολές του μαγνητικού πεδίου, της τάξεως του 10^{-7} ή και μικρότερες, προκαλούν αισθητές μεταβολές στο λόγο $L_v = \Phi/I_v$, επομένως και στη μετρήσιμη συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος. Τα SQUID εναλλασσόμενου ρεύματος έχουν το πλεονέκτημα ότι απαιτούν μια μόνο επαφή Josephson, έναντι των δύο επαφών Josephson που περιέχονται στα SQUID συνεχούς ρεύματος. Για αυτόν το λόγο η κατασκευή τους είναι ευκολότερη και φτηνότερη, πράγμα που επέτρεψε ήδη την παραγωγή και διάθεσή τους σε εμπορική κλίμακα.

2.2.3 Φυσική ερμηνεία της υπεραγωγιμότητας

2.2.3.1 Ενωμένη, συντονισμένη κίνηση

Πως καταφέρνουν τα ηλεκτρόνια σε έναν υπεραγωγό και κινούνται χωρίς αντίσταση, μιας και όλοι οι μηχανισμοί που την δημιουργούν εξακολουθούν να υπάρχουν; Πως καταφέρνουν τα υπεραγωγίμα ηλεκτρόνια και παρακάμπτουν τις συγκρούσεις με τα ξένα άτομα καθώς και πως μένουν ανεπηρέαστα από τα ταλαντούμενα άτομα του πλέγματος του υλικού; Η απάντηση συνοψίζεται στην φράση: ‘Η ισχύς εν τη ενώσει’.

Σκεφτείτε την εξής αναλογία, κάποιοι δρομείς τρέχουν με δεμένα τα μάτια σε ένα δρόμο που εδώ και εκεί έχει λακκούβες, σκαψίματα, κλπ. Κάθε φορά που ένας δρομέας πέφτει κάτω, αποχωρεί. Είναι φανερό ότι έπειτα από αρκετό διάστημα, δεν θα υπάρχει πια κανένας δρομέας που να συνεχίζει το τρέξιμό του και η ανθρώπινη ροή θα έχει σταματήσει. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και με τη ροή των ηλεκτρονίων σε ένα συνηθισμένο μέταλλο, όταν δεν υπάρχει εξωτερική τάση: τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στα ταλαντούμενα άτομα του υλικού, ή σε ξένα άτομα και τελικά η συστηματική τους ροή σταματάει. Φυσικά συνεχίζεται η τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις κίνηση τους που δεν δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα. Μπορεί μάλιστα να δείξει κανείς ότι ο χρόνος που χρειάζεται για το σταμάτημα της συστηματικής ροής είναι αντιστρόφως ανάλογος της ηλεκτρικής αντίστασης. Φανταστείτε τώρα ξανά τους δρομείς να συνειδητοποιούν ότι ο λόγος που ο κάθε δρομέας χωριστά (και τελικά όλοι οι δρομείς) πέφτει είναι γιατί τη στιγμή που σκόνταψε ήταν μόνος και αβοήθητος. Αρκετοί λοιπόν από τους δρομείς αποφασίζουν να τρέχουν με έναν ομαδικό και συγχρονισμένο τρόπο κρατώντας ο ένας τον άλλο. Θα υπάρχουν φυσικά στιγμές που ένας (ή και περισσότεροι) από τους δρομείς θα σκοντάφτει. Η κινούμενη ανθρωποθάλασσα όμως στην οποία μετέχει θα τον συγκρατεί και θα του επιτρέψει να συνεχίσει την πορεία του. Τα υπεραγωγίμα ηλεκτρόνια αντιστοιχούν λοιπόν στους δρομείς εκείνους που απόλυτα συγχρόνισαν το διασκελισμό τους και καταφέρνουν έτσι να κινούνται με έναν ομαδικό και ενωμένο τρόπο, που τους εξασφαλίζει τη διατήρηση της κινήσεως τους παρά όλα τα σκοντάμματα που υφίσταται από καιρό σε καιρό καθένας δρομέας. Φυσικά τα ηλεκτρόνια ακολουθούν τυφλά τους φυσικούς νόμους κίνησης. Αν λοιπόν τα καταφέρουν να συγχρονισθούν ή όχι σε μια ομαδική κίνηση σαν αυτή που περιγράψαμε, εξαρτάται από το αν οι φυσικοί νόμοι επιτρέπουν ή όχι μια τέτοια κίνηση. Ξέρουμε ότι στο υπερρευστό Ήλιο μια τέτοια κίνηση είναι επιτρεπτή και ότι είναι υπεύθυνη για την έλλειψη τριβής στη ροή του υγρού υπερρευστού Ηλίου. Μπορεί μάλιστα να αποδείξει κανείς ότι, όταν όλα τα ηλεκτρόνια ή ένα ποσοστό από αυτά κάνουν την ίδια συγχρονισμένη κίνηση, τότε έπονται όλα τα φαινόμενα της υπεραγωγιμότητας. Φαίνεται λοιπόν ότι με την ιδέα

της ενωμένης συντονισμένης κίνησης πετυχαίνει κανείς να ερμηνεύσει όλα τα εντυπωσιακά αυτά φαινόμενα.

Δυστυχώς όμως υπάρχει ένα μεγάλο αλλά. Τα ηλεκτρόνια έχουν μια ιδιόμορφη περιστροφική κίνηση γύρω από τον άξονά τους, που λέγεται σπιν και έχει τιμή $\frac{1}{2}$ και υπάρχει ένας βασικός νόμος, η απαγορευτική αρχή του Pauli, που λέει ότι σωμάτια, των οποίων το σπιν είναι ακέραιο συν μισό, όπως τα ηλεκτρόνια, δεν μπορούν να βρεθούν περισσότερα από ένα στην ίδια κατάσταση. Σε αντιδιαστολή, σωμάτια με ακέραιο σπιν μπορούν να βρεθούν χωρίς κανένα περιορισμό στην ίδια κατάσταση. Η συνέπεια του νόμου αυτού για την περίπτωση μας είναι ότι τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να συγχρονισθούν, δηλαδή να καταλάβουν την ίδια κατάσταση και επομένως θα έπρεπε να μην μπορούν να γίνουν υπεραγωγία. Αντίθετα, τα άτομα του Ηλίου που έχουν σπιν μηδέν μπορούν να συγχρονισθούν και να προκαλέσουν υπερρευστότητα, όπως και κάνουν στην πραγματικότητα. Βρισκόμαστε λοιπόν στην πραγματικά δυσάρεστη θέση να συμβαίνει κάτι, η υπεραγωγιμότητα, που ένας βασικός και πολλαπλά επαληθευμένος νόμος της Φυσικής, η απαγορευτική αρχή του Pauli, φαίνεται να λέει ότι δεν μπορεί να συμβεί. [3]

2.2.3.2 Ζεύγη ηλεκτρονίων

Ποιά είναι λοιπόν η απάντηση στο αδιέξοδο αυτό; Πώς γίνεται ο συγχρονισμός παρά την ύπαρξη της απαγορευτικής αρχής του Pauli; Η διαλεύκανση του μυστηρίου αυτού μπορεί να επιτευχθεί, αν συγκρίνει κανείς τα θεωρητικά συμπεράσματα για το φαινόμενο Josephson και τον κβαντισμό της μαγνητικής ροής με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα των εξισώσεων:

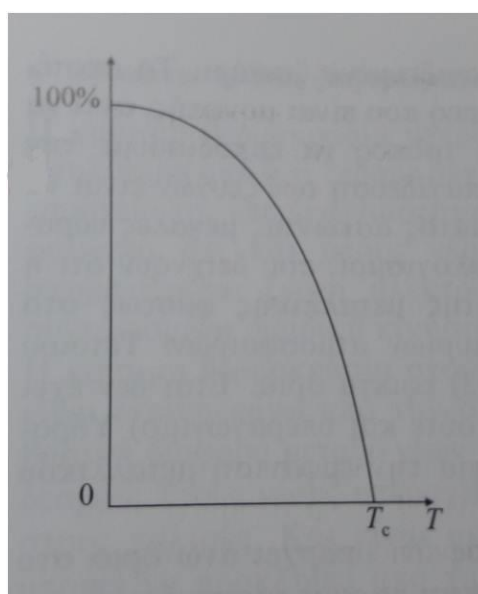
$$\Phi_0 = hc/2e \quad , \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V$$

Βλέπει κανείς αμέσως ότι το ηλεκτρικό φορτίο του κάθε στοιχειώδους φορέα, ο οποίος συγχρονίζεται με τους άλλους ομοίους του, δεν είναι ίσο με το φορτίο του ηλεκτρονίου αλλά με το διπλάσιό του. Από αυτό συνάγεται αμέσως ότι τα σωμάτια που συγχρονίζονται δεν είναι ηλεκτρόνια, αλλά ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό το ζευγάρι των ηλεκτρονίων πριν από το συγχρονισμό, παρακάμπτη την απαγορευτική αρχή του Pauli, γιατί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων μπορεί να έχει σπιν είτε μηδέν όταν τα δύο ηλεκτρόνια έχουν αντίθετης φοράς σπιν, είτε ένα όταν τα δύο ηλεκτρόνια έχουν ίδιας φοράς σπιν. Στους υπεραγωγούς τα ζεύγη των ηλεκτρονίων έχουν σπιν μηδέν, δηλαδή τα ηλεκτρόνια έχουν αντίθετης φοράς σπιν. Έτσι το σπιν του ζεύγους είναι ακέραιο, και επομένως επιτρέπεται στα ζεύγη να συγχρονισθούν, δηλαδή να καταλάβουν την ίδια κατάσταση. [3]

2.2.3.3 Έμμεση έλξη

Υπάρχει μια ακόμη μεγάλη δυσκολία που πρέπει να υπερνικηθεί, πριν αποδεχτούμε την παραπάνω μικροσκοπική εικόνα. Για να σχηματισθούν τα ζεύγη των ηλεκτρονίων, απαιτείται έλξη μεταξύ των δύο παρτενέρ, δηλαδή των ηλεκτρονίων κάθε ζεύγους. Όλοι όμως ξέρουμε ότι τα ομώνυμα απωθούνται, δηλαδή ότι η ηλεκτρική δύναμη μεταξύ ηλεκτρονίων είναι απωστική. Πού λοιπόν θα βρεθεί η απαιτούμενη για τον σχηματισμό ζεύγους ελκτική δύναμη; Το πείραμα βοήθησε να

δοθεί μια απάντηση στο δύσκολο αυτό ερώτημα. Πράγματι, παρατηρήθηκε πειραματικά ότι οι θερμοκρασίες υπεραγωγίμης μετάβασης ισοτόπων του ίδιου στοιχείου ήταν διαφορετικές. Μια και τα ισότοπα διαφέρουν μόνο ως προς τη μάζα του πυρήνα και η τελευταία επηρεάζει την ηλεκτρονική κίνηση μόνο έμμεσα λόγω της ταλαντώσεως που εκτελεί κάθε άτομο του υλικού γύρω από την κανονική του θέση, έπεται ότι οι μικρές αυτές ταλαντώσεις των ατόμων παίζουν κάποιο ρόλο στο φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας. Ας φανταστούμε δύο ανθρώπους που προσπαθούν να περπατήσουν πάνω σε ένα μαλακό κρεβάτι. Λόγω του βάρους τους και της ελαστικότητας του κρεβατιού σχηματίζεται ένα βαθούλωμα και ο ένας τείνει να πέσει πάνω στον άλλο. Δημιουργείται δηλαδή έτσι μια έμμεση έλξη μεταξύ των ανθρώπων. Παρόμοιο πράγμα συμβαίνει και στα ηλεκτρόνια. Το ρόλο του μαλακού κρεβατιού τον παίζουν τα άτομα του υλικού μας, που μπορούν να μετακινηθούν λίγο από τη θέση ισορροπίας κάτω από την επίδραση της ηλεκτρικής δύναμης των ηλεκτρονίων, ακριβώς όπως το κρεβάτι υποχωρεί και βαθουλώνει κάτω από το βάρος των ανθρώπων. Όπως στην περίπτωση των ανθρώπων, όπου η έμμεση έλξη είναι τόσο πιο μεγάλη όσο το κρεβάτι είναι πιο μαλακό και οι άνθρωποι πιο βαριοί, έτσι και για τα ηλεκτρόνια η έμμεση έλξη είναι πιο μεγάλη όσο πιο μαλακό είναι το υλικό μας, (για αυτό ο μόλυβδος είναι καλός υπεραγωγός) και όσο πιο μεγάλη η δύναμη μεταξύ ηλεκτρονίων και ατόμων. Όταν λοιπόν η έμμεση έλξη, με μεσολαβητή το παραμορφώσιμο πλέγμα των ατόμων, υπερνικήσει την άμεση ηλεκτρική άπωση, τα ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να ζευγαρώσουν και επομένως μπορεί να εμφανιστεί υπεραγωγιμότητα. Όσο όμως ανεβαίνει η θερμοκρασία, όλο και περισσότερα ζευγάρια ηλεκτρονίων χωρίζουν, έως ότου φτάσουμε σε μια θερμοκρασία, την κρίσιμη θερμοκρασία T_c , όπου όλα τα ζεύγη έχουν χωρίσει. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία δεν υπάρχουν πια ζεύγη, αλλά μονήρη ηλεκτρόνια, που είναι ανίκανα να συμμετάσχουν σε συντονισμένη κίνηση και επομένως ανίκανα να εμφανίσουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. [3]



Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που σχηματίζουν ζεύγη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c , όλα τα ζεύγη έχουν χωρίσει και επομένως έχει εξαφανισθεί η υπεραγωγιμότητα.

Είναι φανερό ότι, για να αντισταθεί ένα ζεύγος στην διαλυτική επίδραση της θερμοκρασίας, θα πρέπει να υπάρχει ισχυρός δεσμός μεταξύ των παρτενέρ του. Με άλλα λόγια, όσο ισχυρότερος ο δεσμός, τόσο υψηλότερη θα είναι η κρίσιμη θερμοκρασία. Αν επομένως θέλουμε να βρούμε και να συνθέσουμε υλικά με υψηλή T_c , θα πρέπει να βρούμε τρόπο να ενισχύσουμε το δεσμό μεταξύ των ηλεκτρονίων κάθε ζεύγους. Για να ενισχυθεί ο δεσμός, θα πρέπει, σύμφωνα με τα προηγούμενα, να αυξηθεί η έμμεση έλξη. Η έμμεση όμως έλξη με μεσολαβητή το παραμορφώσιμο πλέγμα των ατόμων δεν πρέπει να ξεπεράσει κάποια όρια. Αν τα ξεπεράσει, η παραμόρφωση του πλέγματος που είναι υπεύθυνη για την έμμεση έλξη, μπορεί να γίνει τόσο μεγάλη, που το ζευγάρι παγιδεύεται μόνιμα μέσα στην παραμόρφωση, ακινητοποιείται εκεί και πια, αντί για υπεραγωγό, έχουμε μονωτή. Για να αντιληφθείτε τι συμβαίνει, σκεφτείτε ξανά τους δύο ανθρώπους, που προσπαθούν να περπατήσουν πάνω στο μαλακό κρεβάτι. Για να υπάρξει μεγάλη έλξη μεταξύ τους, θα πρέπει να δημιουργηθεί μεγάλο βαθούλωμα στο κρεβάτι. Όμως, όταν το βαθούλωμα ξεπεράσει κάποια όρια, το ζευγάρι θα παγιδευτεί εκεί μόνιμα και θα ακινητοποιηθεί. Αυτό ακριβώς συμβαίνει στο στερεό Υδρογόνο, που θα μπορούσε να ήταν ο ιδανικός υπεραγωγός. Δυστυχώς όμως η παραμορφωσιμότητα του πλέγματος του Υδρογόνου είναι πιο μεγάλη από ότι πρέπει. Έτσι κάθε ζευγάρι ηλεκτρονίων παγιδεύεται ανάμεσα σε δύο άτομα, τα οποία και μετακινεί σε νέες θέσεις πλησιέστερες στο παγιδευμένο ζευγάρι. Το αποτέλεσμα είναι να έχουμε τελικά ένα μοριακό στερεό που είναι μονωτής, αντί να έχουμε ένα μέταλλο πολύ υψηλής T_c . Ένας τρόπος να εμποδίσουμε την καταστροφική για τους σκοπούς μας μόνιμη παγίδευση των ζευγών είναι να μειώσουμε την παραμορφωσιμότητα του πλέγματος, ασκώντας μεγάλες υδροστατικές πιέσεις. Ενεργειακά αυτό σημαίνει πως η μετατροπή ενός μονωτή σε μέταλλο κάτω από πολύ μεγάλη πίεση είναι αποτέλεσμα της διεύρυνσης των ενεργειακών ζωνών που προκαλείται όταν οι ατομικοί πυρήνες πλησιάζουν κοντά ο ένας στον άλλον. Το υλικό θα υποβληθεί σε αλλαγή από μονωτή σε μέταλλο στο σημείο όπου οι δύο ενεργειακές ζώνες που είναι διαχωρισμένες κανονικά αρχίζουν να αλληλοκαλύπτονται λόγω της πίεσης. Έχουν γίνει λεπτομερείς υπολογισμοί, που δείχνουν ότι η απαιτούμενη πίεση για τη σταθεροποίηση της μεταλλικής φάσεως στο Υδρογόνο είναι της τάξεως των δύο εκατομμυρίων ατμοσφαιρών. Μέχρι πρόσφατα τέτοιας τάξεως μεγέθους πιέσεις δεν είναι εφικτό να επιτευχθούν.

Η προηγούμενη συζήτηση τόνισε το γεγονός ότι υπάρχει άνω όριο στο μέγεθος της έμμεσης έλξης, της οφειλόμενης στην παραμορφωσιμότητα του πλέγματος. Το όριο αυτό, σε συνδυασμό με τη μέγιστη δυνατή συχνότητα ταλάντωσης του πλέγματος, θέτει περιορισμούς στη μέγιστη δυνατή κρίσιμη θερμοκρασία. Εάν μπορούσε κανείς να βρει ένα υλικό που να έχει ταυτόχρονα και τη μέγιστη δυνατή έμμεση έλξη και τη μέγιστη δυνατή συχνότητα ταλάντωσης, τότε το ιδεατό αυτό υλικό θα είχε μια κρίσιμη θερμοκρασία της τάξεως των 200°K έως 300°K , δηλαδή θα πλησίαζε τη θερμοκρασία δωματίου. Δυστυχώς όμως δεν φαίνεται πιθανό να βρεθεί τέτοιο υλικό, επειδή πολύ μεγάλη συχνότητα ταλάντωσης σημαίνει πολύ σκληρό, δηλαδή δύσκολα παραμορφώσιμο υλικό, άρα μικρή έμμεση έλξη. Αν λάβουμε υπόψη μας αυτήν την άτυχη συσχέτιση μεταξύ συχνότητας ταλάντωσης και έμμεσης έλξης, μπορούμε να επιτύχουμε μια πιο ρεαλιστική εκτίμηση της μέγιστης κρίσιμης θερμοκρασίας, που κυμαίνεται γύρω στους 30°K έως 40°K . Η θεωρητική αυτή εκτίμηση βασισμένη στην ολοκληρωμένη θεωρία των Bardeen, Cooper και Schrieffer ήταν συμβιβαστή με τα μέχρι το 1986 πειραματικά δεδομένα, μια και η μέγιστη T_c που είχε παρατηρηθεί μέχρι τότε ήταν 23°K . Είχε εδραιωθεί έτσι η αντίληψη ότι ο μηχανισμός της έμμεσης έλξης, λόγω παραμορφωσιμότητας του πλέγματος, δεν είναι σε θέση να δώσει

κρίσιμες θερμοκρασίες πολύ πιο πάνω από τους 30 °K. Για αυτό και πολλοί ερευνητές αναζητούσαν άλλους μηχανισμούς έμμεσης έλξης, που να μην έχουν τους ενδογενείς περιορισμούς του πλεγματού μηχανισμού. Και οι προσπάθειες αυτές, απέβησαν άκαρπες. Έτσι είχαν τα πράγματα, όταν η απροσδόκητη ανακάλυψη των Bednorz και Muller άνοιξε το δρόμο για δυσθεώρητα ύψη της κρίσιμης θερμοκρασίας, που έχει φθάσει σήμερα τους 138 °K στην ένωση Hg1223 εμπλουτισμένη με Θάλλιο. [3]

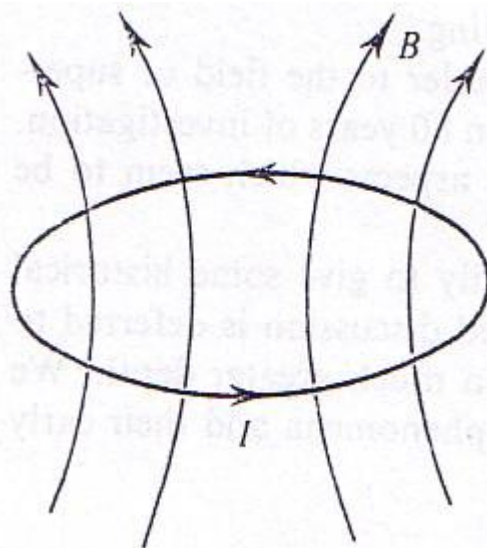
2.2.3.4 Άγνωστοι τρόποι ζευγαρώματος

Η κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας στα νέα υλικά είναι τόσο πολύ υψηλότερη από ότι ξέραμε μέχρι το 1986, ώστε να θέσει σε αμφιβολία όλη την ερμηνεία της υπεραγωγιμότητας. Σήμερα, ύστερα από πολλά χρόνια έρευνας, φαίνεται ότι και στους νέους υπεραγωγούς, όπως και στους παλιούς, σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία στη συνέχεια εκτελούν μια συντονισμένη ομαδική κίνηση, που είναι υπεύθυνη για την υπεραγωγιμότητα. Η κρίσιμη θερμοκρασία στους νέους υπεραγωγούς, όπως και στους παλιούς, είναι εκείνη πάνω από την οποία όλα τα ζεύγη έχουν χωρίσει. Η βασική διαφορά μεταξύ νέων και παλιών υπεραγωγών έγκειται στην ισχύ του δεσμού. Στους νέους υπεραγωγούς ο δεσμός είναι πολύ ισχυρότερος από ότι στους παλιούς. Και είναι αρκετά αμφίβολο αν ένας τόσο ισχυρός δεσμός μπορεί να προκληθεί από την έμμεση έλξη λόγω παραμορφωσιμότητας του πλέγματος. Αν και σε αυτή τη φάση καμία δυνατότητα δεν θα πρέπει να αποκλεισθεί με βεβαιότητα, οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν ότι η έμμεση πλεγματού φύσεως έλξη δεν είναι αρκετή από μόνη της να προκαλέσει τόσο ισχυρό δεσμό. Πιθανότερο θεωρείται ότι η έμμεση έλξη υποβοηθεί κάποιον άλλο μηχανισμό ζευγαρώματος ή αντίστροφα. Ποιος είναι όμως αυτός ο μηχανισμός; Είναι ενιαίος για όλους τους νέους υπεραγωγούς; Μήπως υπάρχουν πολλοί νέοι μηχανισμοί που συνυπάρχουν σε διαφορετικό βαθμό ανάλογα με τον συγκεκριμένο υπεραγωγό; Δυστυχώς δεν υπάρχουν ακόμη αποδεκτές απαντήσεις στα θεμελιακά αυτά ερωτήματα. Πράγματι αν κατανοήσουμε τον μηχανισμό ή τους μηχανισμούς ζευγαρώματος των ηλεκτρονίων στους υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας, δηλαδή τι κρατάει κάθε ζευγάρι ηλεκτρονίων τόσο ενωμένο, θα έχουμε ίσως κάνει ένα βήμα προς την μεγάλη προσδοκία, δηλαδή προς την υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

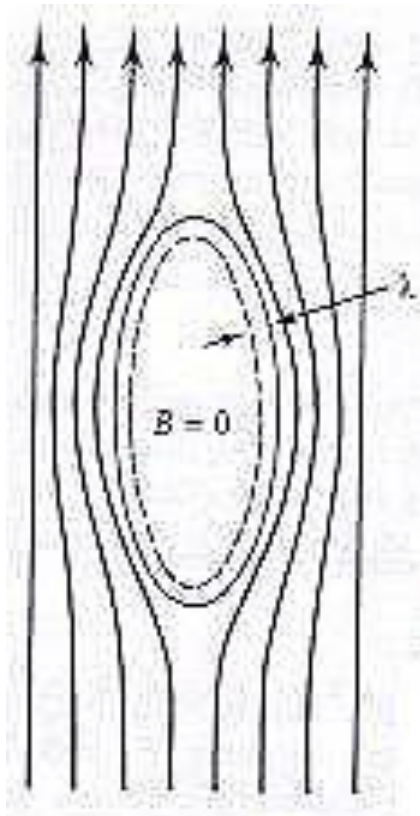
2.3 Μελέτη υπεραγώγιμων υλικών

2.3.1 Σύντομη ανακεφαλαίωση

Η υπεραγωγιμότητα όπως είδαμε παραπάνω, ανακαλύφθηκε το 1911 από τον Ολλανδό φυσικό Heike Kamerlingh Onnes, μόλις τρία χρόνια αφού κατάφερε και υγροποίησε το ήλιο, γεγονός το οποίο του έδωσε την ικανότητα και την τεχνική ψύξης ώστε να επιτύχει θερμοκρασίες μερικών μόλις βαθμών Kelvin. Αυτό συνέβη σχεδόν τυχαία, καθώς ο Onnes και ένας βοηθός του μελετούσαν την ειδική αντίσταση καθαρού υδραργύρου σε χαμηλές θερμοκρασίες, όταν στους 4,15 K παρατήρησαν ότι η αντίσταση του υδραργύρου έπεφτε απότομα και γινόταν πρακτικά μηδενική. Η θερμοκρασία αυτή, που είναι χαρακτηριστική του υλικού, ονομάζεται θερμοκρασία μεταβάσεως ή κρίσιμη θερμοκρασία T_C . Η απόλυτη εξαφάνιση της αντίστασης επιδεικνύεται χαρακτηριστικά σε πειράματα με διαρκή ρεύματα σε υπεραγώγιμους δακτυλίους όπως φαίνεται σχηματικά στην παραπάνω εικόνα. Αφού δημιουργηθεί το κύκλωμα, τέτοια ρεύματα έχουν παρατηρηθεί να ρέουν χωρίς μετρήσιμη μείωση για πάνω από ένα χρόνο. Μάλιστα σε ένα τέτοιο πείραμα που έγινε από τον S.S.Collins στη Βρετανία το 1956, το ηλεκτρικό ρεύμα παρέμεινε σταθερό διαρρέοντας έναν υπεραγώγιμο δακτύλιο επί 2,5 χρόνια. Τελικά το ρεύμα διακόπηκε εξαιτίας της συμμετοχής σε απεργία του οδηγού του φορτηγού που μετέφερε το απαραίτητο υγρό ήλιο για να διατηρείται ο δακτύλιος σε θερμοκρασία κάτω της κρίσιμης! Μάλιστα, για πολλές περιπτώσεις, έχει προσεγγιστικά υπολογιστεί με πυρηνική αντήχηση ότι δεν αναμένεται καμία μείωση της έντασης του υπεραγώγιμου ρεύματος για χρόνους μικρότερους των $10^{10^{10}}$ έτη! [4]



Μόνιμη ροή ρεύματος σε υπεραγώγιμο δακτύλιο.

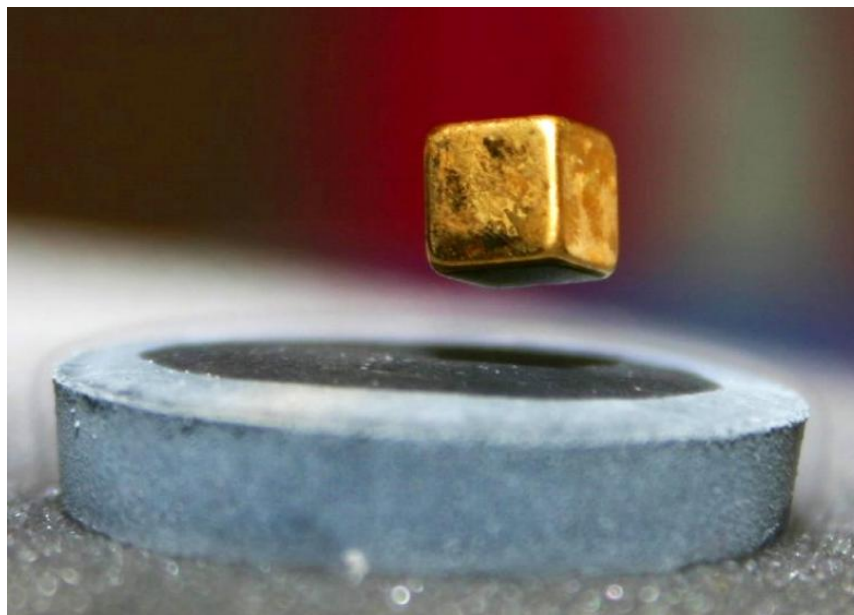


Αποκλεισμός των μαγνητικών γραμμών από το εσωτερικό υπεραγωγού (Φ.Meissner).

Το ανεξήγητο αυτό φαινόμενο τράβηξε το ενδιαφέρον των ερευνητών, ενώ παράλληλα επιφύλασσε και πολλές εκπλήξεις. Το 1933 οι W. Hans Meissner και R. Ochsenfeld μελέτησαν τις μαγνητικές ιδιότητες των υπεραγωγών και παρατήρησαν ότι, όταν ένα υλικό με υπεραγώγιμη ιδιότητα που βρίσκεται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου ψυχθεί σε θερμοκρασία μικρότερη της T_C , τότε αποβάλλεται από το εσωτερικό του όλη η μαγνητική ροή. Το υλικό δηλαδή έχει τέλειες διαμαγνητικές ιδιότητες έως όμως μίας ορισμένης ισχύος του μαγνητικού πεδίου, πέραν της οποίας χάνεται η υπεραγωγιμότητα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ένας μικρός μόνιμος μαγνήτης ο οποίος αιωρείται

πάνω από έναν υπεραγωγό $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) ο οποίος έχει ψυχθεί σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου. Όπως θα δούμε παρακάτω, το

φαινόμενο αυτό παρατηρείται στους υπεραγωγούς τύπου I, καθώς μετέπειτα ανακαλύφθηκαν και οι υπεραγωγοί τύπου II, όπου τα φαινόμενα διαφέρουν. [4]



Αιώρηση μόνιμου μαγνήτη πάνω από υπεραγωγό λόγω του φαινομένου Meissner.

Το 1935 οι Fritz και Heinz London ανέπτυξαν μία καθαρά φαινομενολογική θεωρία της υπεραγωγιμότητας, η οποία όμως προσεγγίζει ικανοποιητικά την επίλυση πολλών προβλημάτων. Το 1957 όμως, οι John Bardeen, Leon N. Cooper και J. Robert Schrieffer διατύπωσαν τη θεωρία που ερμηνεύει την αρχή και τη φύση της υπεραγωγίμης κατάστασης, την επονομαζόμενη BCS από τα αρχικά αυτών που τη διατύπωσαν. Κεντρική ιδέα της θεωρίας είναι η δημιουργία δέσμιων καταστάσεων ζευγών ηλεκτρονίων, τα οποία ονομάζονται ζεύγη Cooper.

Από τότε μέχρι και τη δεκαετία του 80 το θέμα της υπεραγωγιμότητας επιβραδύνθηκε λόγω του ότι για να παρατηρηθεί το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας έπρεπε το υλικό να ψυχθεί σε περιοχές της τάξης των 2-7 K με υγρό ήλιο, υλικό σπάνιο και πολύ ακριβό, ή με υγρό υδρογόνο, που όμως είναι ιδιαίτερος εκρηκτικό.

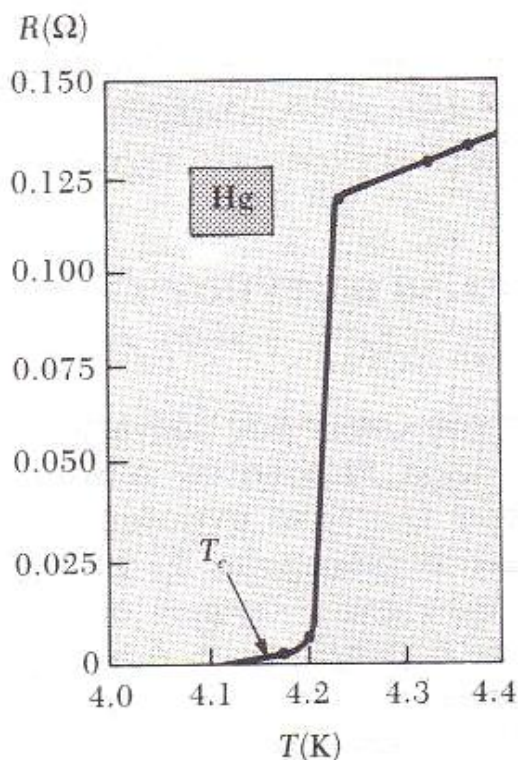
Το 1986 όμως, οι J. Georg Bednorz και Karl Alex Muller ανακοίνωσαν ότι παρατήρησαν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας σε ένα οξείδιο λανθανίου, βαρίου και χαλκού σε θερμοκρασία 30 K, όταν η μεγαλύτερη μέχρι τότε γνωστή τιμή της T_C ήταν 23 K σε μία ένωση νιοβίου-γερμανίου. Η ανακάλυψη αυτή προκάλεσε αμέσως το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και των επενδυτών και οδήγησε σε σημαντικές εξελίξεις. Η μεγαλύτερη παρατηρηθείσα κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας σήμερα όπως προείπαμε είναι 138 K. Εάν κάποτε ανακαλυφθούν υπεραγωγοί με T_C υψηλότερη της θερμοκρασίας δωματίου, τότε θα αλλάξει ριζικά η τεχνολογία και ο κόσμος όπως τον ξέρουμε.

2.4 Θεωρία της υπεραγωγιμότητας – Βασικές θεωρίες

2.4.1 Όρια της υπεραγωγίμης κατάστασης

Όπως έχει αναφερθεί, η βασική ιδιότητα που ξεχωρίζει τα υλικά αυτά είναι η ικανότητα μεταφοράς ρεύματος, με μηδενικές απώλειες ενέργειας. Η ιδιότητα αυτή όμως, περιορίζεται από τρία όρια, πέρα από τα οποία χάνεται και πλέον το υλικό λειτουργεί σαν κλασικός αγωγός ή ημιαγωγός.

Το ένα όριο το οποίο οριοθετεί την κατάσταση υπεραγωγιμότητας, είναι η κρίσιμη θερμοκρασία T_C , η οποία είναι χαρακτηριστική του κάθε υλικού. Η θερμοκρασία αυτή είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία όταν το υλικό ψυχθεί, μεταβαίνει από την κανονική κατάσταση στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τον υδράργυρο, καμπύλη την οποία δημοσίευσε ο Onnes, παρατηρούμε ότι μέχρι την T_C , η αντίσταση του υλικού ακολουθεί κανονικά τον νόμο του Ohm και ξαφνικά στους 4,15 K πέφτει στο



Η αντίσταση του υδραργύρου σε σχέση με τη θερμοκρασία και η μετάπτωσή του σε υπεραγώγιμη κατάσταση στους 4,15K.

Κρίσιμη θερμοκρασία και κρίσιμο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο για διάφορα στοιχεία.

<i>Υπεραγωγός</i>	T_C (K)	$H_C(0)$ (K) σε Tesla
<i>Al</i>	1.196	0.0105
<i>Ga</i>	1.083	0.0058
<i>Hg</i>	4.153	0.0411
<i>In</i>	3.408	0.0281
<i>Nb</i>	9.26	0.1991
<i>Pb</i>	7.193	0.0803
<i>Sn</i>	3.722	0.0305
<i>Ta</i>	4.47	0.0829
<i>Ti</i>	0.39	0.010
<i>V</i>	5.30	0.1023
<i>W</i>	0.015	0.000115
<i>Zn</i>	0.85	0.0054

μηδέν. Συνεπώς, για να έχουμε κατάσταση υπεραγωγιμότητας, πρέπει να βρισκόμαστε στην θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία το υλικό παρουσιάζει τις ιδιότητες αυτές. [4]

Κάτι ακόμη που επιδρά στην υπεραγώγιμη κατάσταση είναι το μαγνητικό πεδίο. Όπως φαίνεται από τον διπλανό πίνακα, υπάρχει ένα μέγιστο μαγνητικό πεδίο H_C , ορισμένο για συγκεκριμένη θερμοκρασία η οποία είναι οπωσδήποτε κάτω από την κρίσιμη, πέρα από το οποίο καταστρέφεται η υπεραγώγιμη κατάσταση. Όπως

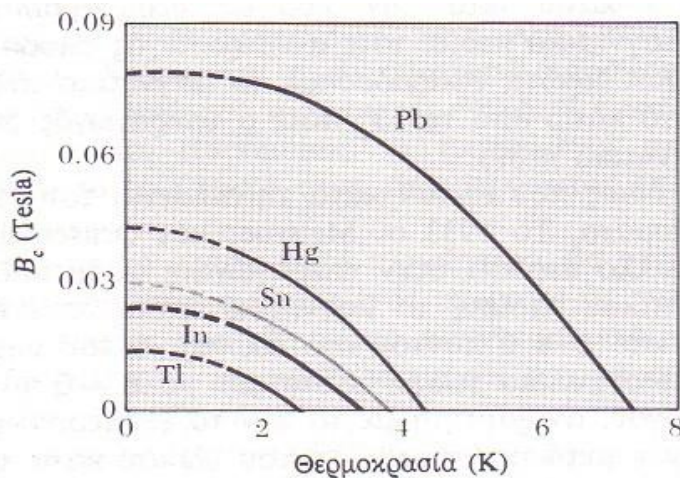
είναι κατανοητό, το μέγιστο μαγνητικό πεδίο το οποίο ονομάζεται κρίσιμο μαγνητικό πεδίο και υπό το οποίο μπορεί να βρεθεί το υλικό και να παραμείνει σε υπεραγώγιμη κατάσταση δεν είναι σταθερό και συγκεκριμένο, αλλά είναι συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οποία βρίσκεται το υλικό. Πιο συγκεκριμένα, το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο σχετίζεται θερμοδυναμικά με την ελεύθερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ της κανονικής και της υπεραγώγιμης κατάστασης σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Το H_C προσδιορίζεται εξισώνοντας την ενέργεια $H^2/8\pi$ ανά μονάδα όγκου, που σχετίζεται με τη κατακράτηση του πεδίου εκτός της μάζας του υλικού και ενάντια της μαγνητικής πίεσης (φαινόμενο Meissner), με την ελεύθερη ενεργειακή διαφορά μεταξύ της κανονικής και της υπεραγώγιμης κατάστασης. Δηλαδή:

$$\frac{H_C^2(T)}{8\pi} = f_n(T) - f_s(T)$$

όπου f_n και f_s είναι οι ελεύθερες ενέργειες του Helmholtz ανά μονάδα όγκου στην κανονική και υπεραγώγιμη κατάσταση αντίστοιχα σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο.

Η συναρτησιακή εξάρτηση του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου H_C από τη θερμοκρασία έχει εμπειρικά βρεθεί ότι ακολουθεί με ικανοποιητικά καλή προσέγγιση την παρακάτω παραβολική σχέση:

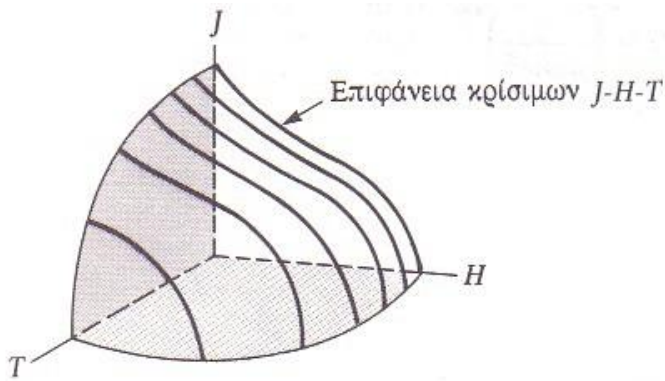
$$H_C(T) = H_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]$$



Το κρίσιμο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Από την παραβολική αυτή εξίσωση είναι προφανές ότι παίρνουμε τη μέγιστη τιμή του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου όταν $T=0$ K. Επειδή είναι ακόμα αδύνατο να ψυχθεί κάτι στους 0 K, βρίσκουμε την μέγιστη τιμή του H_C , το $H_C(0)$, προσδιορίζοντας το H_C στη χαμηλότερη θερμοκρασία

που μπορούμε να φτάσουμε και προεκτείνοντας στους 0 K. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στην παραπάνω εικόνα. Να σημειωθεί ότι το $H_C(0)$ είναι το απόλυτα μέγιστο μαγνητικό πεδίο, πέρα από το οποίο παύει να είναι υπεραγωγίμο ένα υλικό. Με άλλα λόγια, εάν το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο υπερβαίνει το $H_C(0)$ είναι αδύνατο ένα υλικό να γίνει υπεραγωγός σε οιαδήποτε θερμοκρασία. [4]



Οι τρεις κρίσιμες τιμές της υπεραγωγής σε συνδυασμό ή μία με τις άλλες δύο.

Το τρίτο και τελευταίο όριο που περιορίζει το πεδίο στο οποίο έχουμε την εμφάνιση της υπεραγωγίμης κατάστασης είναι η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει τον υπεραγωγό. Ας φανταστούμε για παράδειγμα ένα μακρύ κυλινδρικό υπεραγωγίμο καλώδιο το οποίο μεταφέρει ένα ρεύμα I .

Αυτό το ρεύμα δημιουργεί ένα ομόκεντρο κυκλικό μαγνητικό πεδίο στην επιφάνεια του υπεραγωγού, μαγνήτισης $H = \frac{2I}{ca}$. Το μαγνητικό αυτό πεδίο είναι εκτός του

αγωγού λόγω του προαναφερθέντος φαινομένου Meissner. Όταν τώρα το πεδίο αυξηθεί και φθάσει το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο H_C , τότε θα καταστρέψει την υπεραγωγιμότητα. Έτσι το κρίσιμο ρεύμα θα είναι $I_C = \frac{caH_C}{2}$. Μπορεί να υπολογισθεί

αναλυτικά με τις εξισώσεις των London και Maxwell και συνυπολογίζοντας το βάθος διείσδυσης λ , θέματα τα οποία θα αναπτυχθούν παρακάτω, ότι η κρίσιμη πυκνότητα

ρεύματος είναι $I_C/2\pi a\lambda$, δηλαδή:
$$J_C = \frac{cH_C}{4\pi\lambda}$$

Δηλαδή ένα υλικό, προκειμένου να παραμείνει υπεραγώγιμο δε θα πρέπει η συνολική ορμή των ηλεκτρονίων του να ξεπερνά μια οριακή τιμή. Υπάρχει έτσι ένα όριο στη πυκνότητα του ρεύματος όπως είδαμε παραπάνω, που μπορεί να περάσει από το υλικό. Η τιμή αυτή ονομάζεται κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος J_c , εξαρτάται από τη φύση και τη γεωμετρία του δείγματος και αναφέρεται και στο ρεύμα που περνά στο υλικό από κάποια εξωτερική πηγή και στα προστατευτικά ρεύματα που θωρακίζουν το υλικό από ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Αν δεν υπάρχει εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, το μοναδικό μαγνητικό πεδίο θα είναι αυτό που δημιουργείται από το ρεύμα της εξωτερικής πηγής και το κρίσιμο ρεύμα θα είναι αυτό που δημιουργεί το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο H_c στην επιφάνεια του υλικού (φαινόμενο Silsbee). [5]

Ο υπολογισμός της τιμής του κρίσιμου ρεύματος μπορεί να γίνει από το μαθηματικό μοντέλο του Bean σύμφωνα με τη σχέση: $J_c = 2\Delta M / \mu_0 d$, όπου ΔM η διαφορά αρχικής και τελικής μαγνήτισης του υλικού, όπου λαμβάνεται από τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας του υλικού, μέσω του βρόχου υστέρησής του (για υπεραγωγούς τύπου II) και d το πάχος του δείγματος.

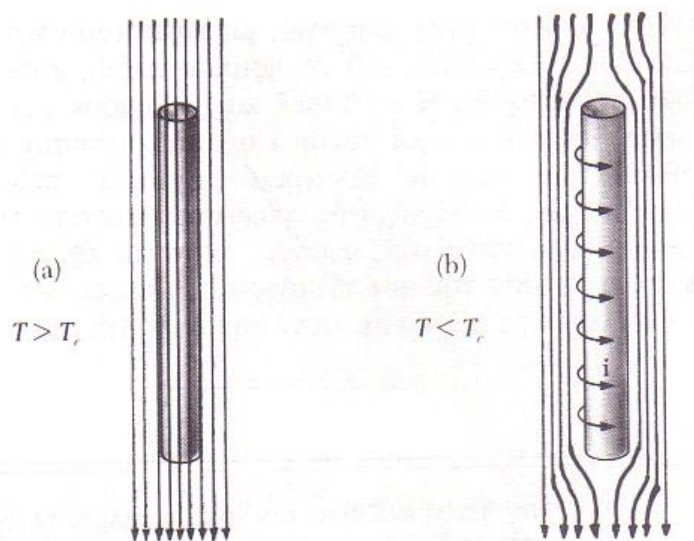
Η τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c υπολογίζεται συνεπώς, μέσω των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας (μαγνήτισης) του προς μέτρηση δείγματος, όταν σε αυτό επιδρούν μαγνητικά πεδία των οποίων μεταβάλλεται η ένταση για σταθερή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, όσον αφορά τους υπεραγωγούς τύπου II, σχηματίζουν έναν βρόχο υστέρησης. Λαμβάνοντας σημεία από το βρόχο αυτό και εφαρμόζοντας τους τύπους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, από το μαθηματικό μοντέλο του Bean, μπορούμε να υπολογίσουμε έμμεσα την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υπεραγωγού.

Αναλυτικότερη περιγραφή της συγκεκριμένης διαδικασίας θα γίνει στα επόμενα κεφάλαια, κυρίως στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων, όπου θα παρουσιαστούν οι μετρούμενοι βρόχοι υστέρησης και θα γίνει ο υπολογισμός του κρίσιμου ρεύματος J_c .

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η εξίσωση του κρίσιμου ρεύματος I_C συναρτήσει του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου H_C εξαρτάται πρώτιστος από τη γεωμετρία του υπεραγωγού.

Συγκεντρώνοντας τους τρεις περιορισμούς που αναπτύχθηκαν παραπάνω και τοποθετώντας τους σε ένα σύστημα αξόνων,

έχουμε το διάγραμμα της εικόνας της προηγούμενης σελίδας. Σημειώνεται ότι μέσα από την επιφάνεια και προς το κέντρο των αξόνων έχουμε την υπεραγωγίμη κατάσταση, ενώ σε οποιοδήποτε συνδυασμό J-H-T που βρίσκεται εκτός του χώρου αυτού, δεν υπάρχουν υπεραγωγίμες ιδιότητες. [4]

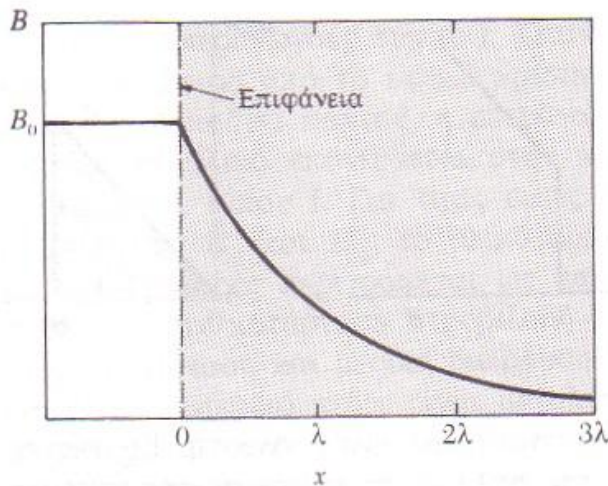


Δημιουργία επιφανειακών δινορευμάτων που αποτρέπουν την εισχώρηση των μαγνητικών γραμμών στο εσωτερικό του υπεραγωγού.

2.4.2 Το βάθος διείσδυσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα μαγνητικά πεδία αποβάλλονται από το εσωτερικό των υπεραγωγών τύπου I και το υλικό είναι τέλεια διαμαγνητικό. Αυτό συμβαίνει με τη δημιουργία επιφανειακών ρευμάτων, τα οποία δημιουργούν τέτοιο μαγνητικό πεδίο το οποίο αντιτίθεται και εκμηδενίζει το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και το εμποδίζει να εισέλθει στο εσωτερικό. Στην πραγματικότητα όμως, τα ρεύματα αυτά δεν δημιουργούνται μόνο στην επιφάνεια, αλλά διεισδύουν λίγο μέσα στο κύριο σώμα του υπεραγωγού, σε ένα πάχος στρώματος της τάξης μεγέθους των 10-100nm στο οποίο το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, ελαττώνεται εκθετικά σύμφωνα με τη σχέση:

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$$



Η μαγνήτιση του υπεραγωγού στην επιφάνειά του.

συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια. Στο σχήμα αυτό ο υπεραγωγός καλύπτει όλη την περιοχή του θετικού άξονα x και όπως φαίνεται, το μαγνητικό πεδίο ελαττώνεται πάρα πολύ σε απόσταση μερικών λ . η εξάρτηση του βάθους διείσδυσης από την θερμοκρασία περιγράφεται από την εμπειρική σχέση:

$$\lambda(T) = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

όπου λ_0 είναι το βάθος διείσδυσης σε $T=0$ K. Συνεπάγεται από τη σχέση ότι, καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει την κρίσιμη τιμή της, το λ τείνει στο άπειρο. Με άλλα λόγια, καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει την T_C και ενώ το δείγμα παραμένει υπεραγωγίμο, το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο διεισδύει όλο και βαθύτερα μέσα στον υπεραγωγό. Τελικά, το μαγνητικό πεδίο καταλαμβάνει όλο τον υπεραγωγό (το λ γίνεται άπειρο) και το υλικό επανέρχεται στην κανονική του κατάσταση. [4]

Στα υπεραγωγίμα υλικά η τιμή του λ εξαρτάται από τη καθαρότητα. Το βάθος διείσδυσης αυξάνει όσο περισσότερες ακαθαρσίες παρουσιάζει το μέταλλο. [6]

όπου B_0 είναι η τιμή του μαγνητικού πεδίου στην επιφάνεια του υπεραγωγού το οποίο είναι παράλληλο προς αυτήν, x είναι η απόσταση από την επιφάνεια κάποιου σημείου του εσωτερικού του αγωγού και λ είναι μία παράμετρος η οποία ονομάζεται βάθος διείσδυσης. Στην δίπλα εικόνα βλέπουμε τη μεταβολή του μαγνητικού πεδίου στο εσωτερικό ενός υπεραγωγού τύπου I, πολύ μεγάλου πάχους εν συγκρίσει με το πάχος του βάθους διείσδυσης,

2.4.3 Τέλειος αγωγός VS Υπεραγωγός

2.4.3.1 Θεώρηση τέλειου αγωγού - Κύκλωμα χωρίς αντίσταση

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε βαθύτερα αυτά που είδαμε παραπάνω, δηλαδή το γεγονός πως οι υπεραγωγοί, είναι κάτι παραπάνω από υλικά τα οποία είναι τέλεια αγωγιμα, δηλαδή τέλειοι αγωγοί.

Ένα κλειστό κύκλωμα, όπως ένας δακτύλιος, κατασκευασμένος από υπεραγώγιμο υλικό έχει μια σημαντική και χρήσιμη ιδιότητα, η οποία πηγάζει από την μηδενική του αντίσταση. Η συνολική μαγνητική ροή που διαπερνά ένα κλειστό χωρίς αντίσταση κύκλωμα, δεν μπορεί να αλλάξει όσο το κύκλωμα παραμένει χωρίς αντίσταση. Ας υποθέσουμε έναν υπεραγώγιμο δακτύλιο, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, ο οποίος ψύχεται κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο ομοιόμορφης μαγνητικής ροής με πυκνότητα B_a . Αν η περιοχή που περικλείεται από τον δακτύλιο είναι A , το ποσό της μαγνητικής ροής, $\Phi = A \cdot B_a$, θα διαπερνά τον δακτύλιο. Ας υποθέσουμε τώρα πως το εφαρμοζόμενο πεδίο αλλάζει σε μια νέα τιμή. Από τον νόμο της επαγωγής του Faraday και του Lenz, όταν το μαγνητικό πεδίο και συνεπώς και η μαγνητική ροή μεταβάλλεται, ρεύματα επάγονται και κυκλοφορούν στον δακτύλιο, με τέτοια κατεύθυνση ώστε η δημιουργούμενη μαγνητική ροή λόγω των επαγομένων αυτών ρευμάτων μέσα στον δακτύλιο να τείνει να ακυρώσει την αλλαγή της μαγνητικής ροής λόγω της μεταβολής του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Ενώ το πεδίο μεταβάλλεται, δημιουργείται μια ηλεκτρεγερτική δύναμη,

$$-\mathcal{A} \frac{dB_a}{dt}$$

και το επαγόμενο ρεύμα i δίνεται από τον τύπο:

$$-\mathcal{A} \frac{dB_a}{dt} = Ri + L \frac{di}{dt}$$

Όπου R και L είναι η συνολική αντίσταση και επαγωγή του κυκλώματος. Σε ένα φυσιολογικό κύκλωμα που έχει αντίσταση, τα επαγόμενα ρεύματα γρήγορα εξασθενούν και σβήνουν και η μαγνητική ροή που διαπερνά τον δακτύλιο, αποκτά τη νέα της τιμή. Σε ένα υπεραγώγιμο κύκλωμα όμως, $R=0$ και συνεπώς:

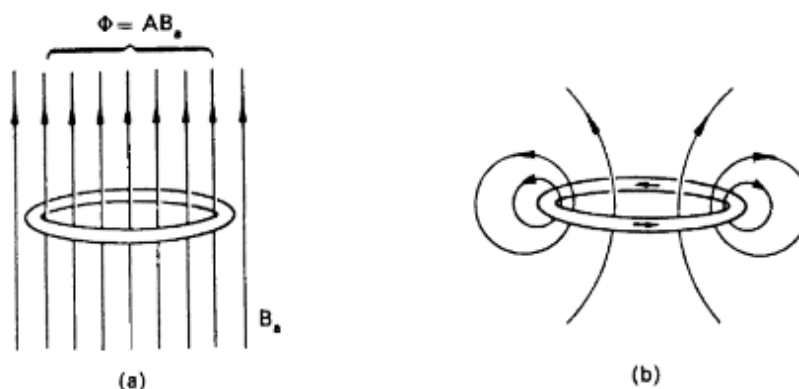
$$-\mathcal{A} \frac{dB_a}{dt} = L \frac{di}{dt}$$

$$Li + \mathcal{A} B_a = \text{constant.}$$

Η ποσότητα $Li + \mathcal{A} B_a$, είναι η συνολική μαγνητική ροή που διαπερνά το κύκλωμα. Δείξαμε συνεπώς, πως η συνολική μαγνητική ροή που διαπερνά ένα κλειστό χωρίς αντίσταση κύκλωμα, δεν μπορεί να αλλάξει και παραμένει σταθερή. [6]

Αν η ισχύς του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου μεταβληθεί, ένα επαγόμενο ρεύμα εγκαθιδρύεται, με τέτοιο μέγεθος, ώστε να δημιουργεί μαγνητική ροή η οποία αντισταθμίζει ακριβώς την αλλαγή στη ροή από το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο.

Καθώς το κύκλωμα είναι υπεραγώγιμο και συνεπώς χωρίς αντίσταση, το επαγόμενο ρεύμα ρέει επ'άπειρον και το αρχικό ποσό της ροής διατηρείται επ'αόριστον. Ακόμη και αν το εξωτερικό πεδίο μειωθεί στο μηδέν, όπως φαίνεται στο σχήμα b της παρακάτω εικόνας, η ροή που διαπερνά το δακτύλιο θα διατηρείται από τα επαγόμενα υπεραγώγιμα ρεύματα που θα κυκλοφορούν στο δακτύλιο.



Κύκλωμα χωρίς αντίσταση – τέλειος αγωγός.

2.4.3.1.1 Μαγνητικές ιδιότητες τέλειου αγωγού

Ένας υπεραγωγός κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, δεν έχει καθόλου αντίσταση. Τώρα θα εξετάσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες ενός τέτοιου αγωγού χωρίς αντίσταση. Ας υποθέσουμε πως ψύχουμε ένα δείγμα το οποίο κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του γίνεται τέλεια αγώγιμο. Η αντίσταση γύρω από ένα υποθετικό κλειστό μονοπάτι μέσα στο δείγμα, είναι μηδέν και συνεπώς όπως δείξαμε παραπάνω το ποσό της μαγνητικής ροής που περικλείεται μέσα σε αυτό το κλειστό μονοπάτι δεν μπορεί να αλλάξει. Αυτό αληθεύει για κάθε υποθετικό κλειστό κύκλωμα και συμβαίνει μόνο αν η πυκνότητα της μαγνητικής ροής σε κάθε σημείο μέσα στο δείγμα του τέλειου αγωγού, δεν αλλάζει με το χρόνο, δηλαδή:

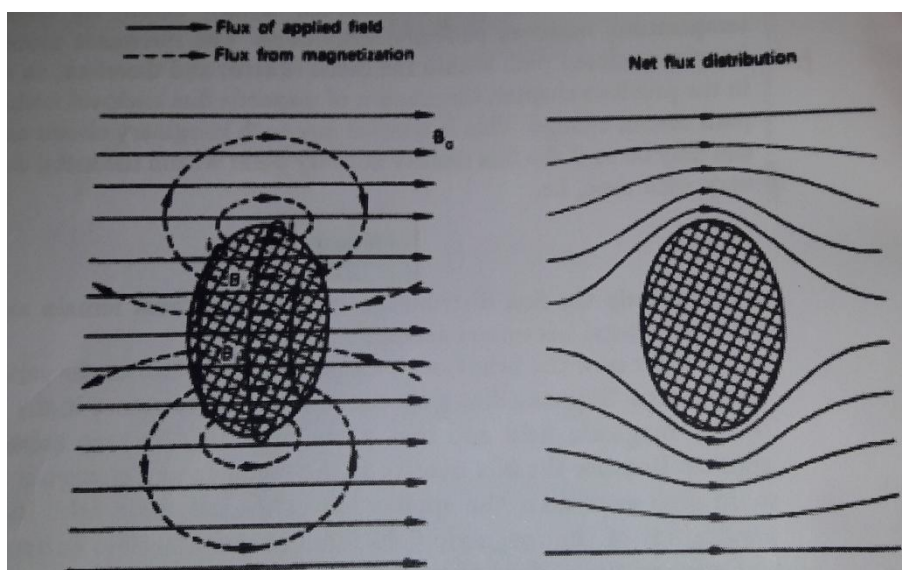
$$\dot{\mathbf{B}} = 0.$$

Συνεπώς η μαγνητική ροή μέσα στο δείγμα του τέλειου αγωγού πρέπει να παραμένει όπως ήταν όταν το δείγμα έγινε τέλεια αγώγιμο, δηλαδή χωρίς αντίσταση.

Ας υποθέσουμε τώρα τη συμπεριφορά ενός τέλειου αγωγού σε διάφορες περιπτώσεις. Υποθέτουμε πως το δείγμα χάνει την αντίσταση του σε απουσία μαγνητικού πεδίου, και πως ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται μεταγενέστερα. [6]

Επειδή η πυκνότητα της μαγνητικής ροής στο δείγμα δεν μπορεί να αλλάξει, όπως αποδείξαμε παραπάνω, θα πρέπει να παραμείνει μηδενική ακόμη και μετά την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Όντως, η εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, επάγει υπεραγωγιμα ρεύματα τα οποία κυκλοφορούν στην επιφάνεια του δείγματος με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργούν μαγνητική ροή η οποία παντού μέσα στο δείγμα να είναι ακριβώς ίση και αντίθετη με τη μαγνητική ροή του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Επειδή τα ρεύματα αυτά δεν εξασθενούν και δεν σβήνουν, η πυκνότητα της μαγνητικής ροής μέσα στο δείγμα παραμένει μηδενική. Αυτό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, τα επιφανειακά ρεύματα i , παράγουν πυκνότητα μαγνητικής ροής B_i η οποία ακυρώνει την πυκνότητα μαγνητικής ροής B_a του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, παντού μέσα στο δείγμα. Αυτά τα επιφανειακά ρεύματα συχνά λέγονται και ρεύματα θωράκισης.

Η πυκνότητα της μαγνητικής ροής που δημιουργείται από τα παραμένοντα επιφανειακά ρεύματα δεν εξαφανίζεται στα σύνορα του δείγματος, αλλά οι γραμμές της μαγνητικής ροής σχηματίζουν συνεχείς κλειστές καμπύλες, οι οποίες επιστρέφουν δια μέσω του εξωτερικού χώρου. Αν και η πυκνότητα της δημιουργούμενης αυτής μαγνητικής ροής παντού μέσα στο δείγμα είναι ίση και αντίθετη με τη μαγνητική ροή από το εφαρμοζόμενο πεδίο, δεν συμβαίνει το ίδιο και έξω από το δείγμα. Το δίκτυο κατανομής της μαγνητικής ροής που προκύπτει από την υπέρθεση τόσο της μαγνητικής ροής της δημιουργούμενης από το δείγμα όσο και αυτής από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο φαίνεται παρακάτω. [6]



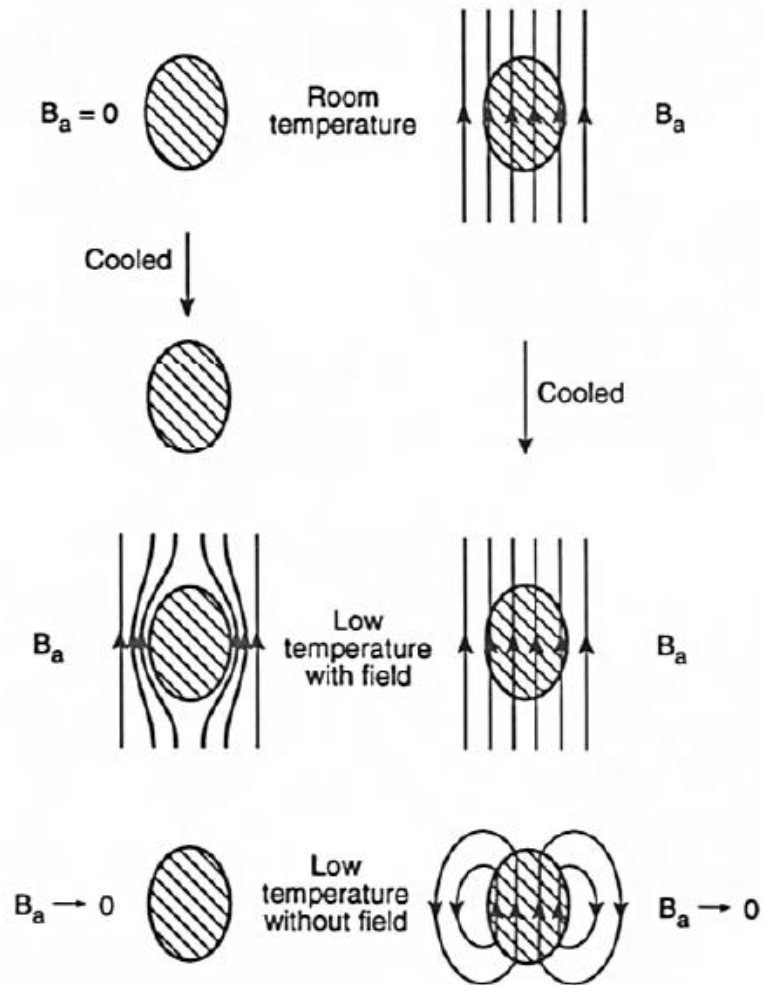
Κατανομή μαγνητικής ροής σε ένα τέλεια διαμαγνητικό σώμα.

Το μοτίβο είναι σαν το δείγμα να έχει εμποδίσει την είσοδο σε αυτό της μαγνητικής ροής από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Ένα δείγμα στο οποίο δεν υπάρχει καθόλου πυκνότητα μαγνητικής ροής σε αυτό όταν εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο, λέγεται ότι είναι τέλεια διαμαγνητικό.

Αν τώρα ελαττώσουμε το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο στο μηδέν, το δείγμα αφήνεται στην αρχική του μη μαγνητισμένη κατάσταση. Η παραπάνω αλληλουχία γεγονότων φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. [6]

Ας θεωρήσουμε τώρα μια διαφορετική αλληλουχία γεγονότων. Ας υποθέσουμε πως το μαγνητικό πεδίο B_a εφαρμόζεται στο δείγμα, ενώ αυτό βρίσκεται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του. Το δείγμα μετά ψύχεται σε χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, έτσι ώστε να χάσει την ηλεκτρική του αντίσταση. Αυτή η εξαφάνιση της ηλεκτρικής αντίστασης δεν έχει καμία επίδραση στην μαγνήτιση και η κατανομή της μαγνητικής ροής παραμένει αναλλοίωτη όπως θα φανεί στην παρακάτω εικόνα. (Πάντα θεωρούμε σε αυτή την περίπτωση το δείγμα ως 'τέλειο αγωγό' και όχι ως υπεραγωγό). Στη συνέχεια ελαττώνουμε το εφαρμοζόμενο πεδίο στο μηδέν. Η πυκνότητα της μαγνητικής ροής μέσα στο τέλειο αγωγίμο δείγμα δεν μπορεί να αλλάξει όπως δείξαμε παραπάνω καθώς η συνολική μαγνητική ροή που διαπερνά ένα κλειστό χωρίς αντίσταση κύκλωμα, δεν μπορεί να αλλάξει και παραμένει σταθερή. Έτσι παραμένοντα ρεύματα επάγονται στο δείγμα, διατηρώντας τη μαγνητική ροή στο εσωτερικό, με αποτέλεσμα το δείγμα να μένει μόνιμα μαγνητισμένο όπως φαίνεται παρακάτω.

Είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε πως στα σχήματα (c) και (f) της παρακάτω εικόνας, το δείγμα βρίσκεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και όμως η κατάσταση μαγνήτισης είναι αρκετά διαφορετική στις δύο αυτές περιπτώσεις. Όμοια τα σχήματα (d) και (g) δείχνουν διαφορετικές καταστάσεις μαγνήτισης, κάτω από πανομοιότυπες εξωτερικές συνθήκες. Βλέπουμε πως η κατάσταση μαγνήτισης ενός τέλειου αγωγού, δεν καθορίζεται μοναδικώς από τις εξωτερικές συνθήκες, αλλά εξαρτάται από τον τρόπο διαδοχής με τον οποίο αυτές οι συνθήκες εφαρμόστηκαν στο δείγμα. (Πάντα για τη θεώρηση του δείγματος ως 'τέλειο αγωγό' και όχι ως υπεραγωγό). [6]



Μαγνητική συμπεριφορά ενός 'τέλειου αγωγού'. [6]

1^η στήλη

(a)-(b): Το δείγμα αποκτά μηδενική αντίσταση σε απουσία μαγνητικού πεδίου.

(c): Μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στο δείγμα χωρίς αντίσταση-τέλειος αγωγός.

(d): Το μαγνητικό πεδίο αφαιρείται.

2^η στήλη

(e)-(f): Το δείγμα αποκτά μηδενική αντίσταση υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου.

(g): Το μαγνητικό πεδίο αφαιρείται.

2.4.3.2 Θεώρηση Υπεραγωγού

2.4.3.2.1 Μαγνητικές ιδιότητες-Συμπεριφορά υπεραγωγού

Φαινόμενο Meissner

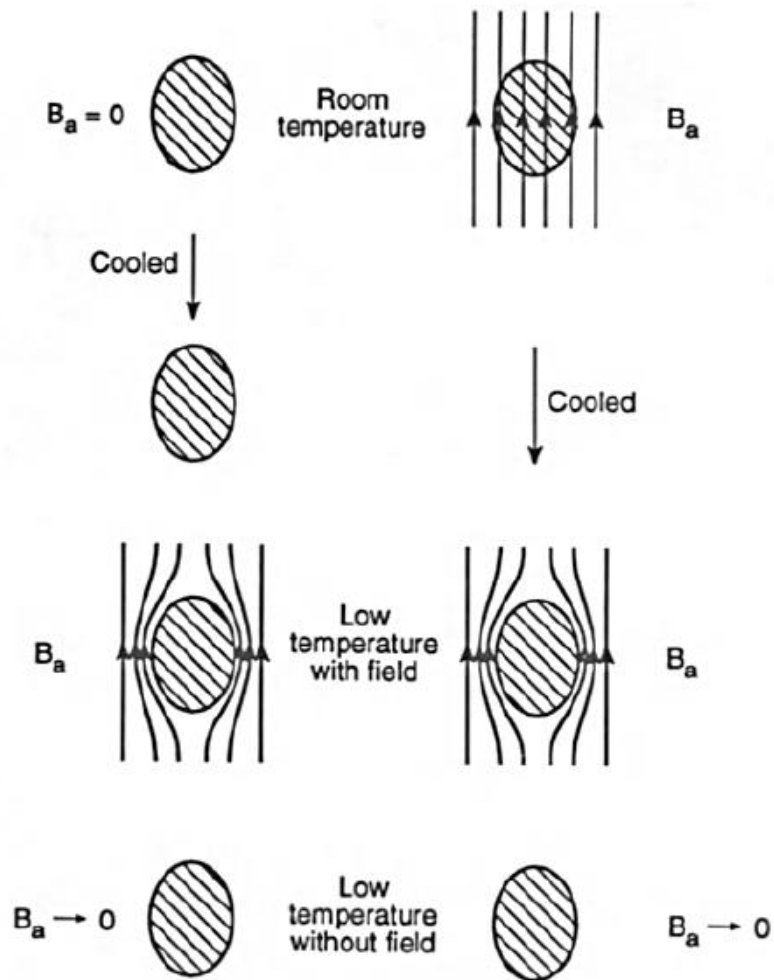
Προηγουμένως αναλύσαμε τη μαγνητική συμπεριφορά ενός αγωγού χωρίς αντίσταση-τέλειου αγωγού, εφαρμόζοντας απλές και ευρέως γνωστές, θεμελιώδεις αρχές του ηλεκτρομαγνητισμού. Για 22 χρόνια μετά την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας, θεωρούνταν πως η επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου σε έναν υπεραγωγό θα ήταν όπως αυτή που είδαμε στην παραπάνω εικόνα. Όμως το 1933 οι Meissner και Ochsenfeld μέτρησαν την κατανομή της μαγνητικής ροής έξω από δείγματα κασσίτερου και μολύβδου, τα οποία είχαν ψυχθεί κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία τους και ενώ βρισκόντουσαν μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Διαπίστωσαν ότι η αναμενόμενη κατάσταση (f) της παραπάνω εικόνας, δεν συνέβαινε στην πραγματικότητα, αλλά στην κρίσιμη θερμοκρασία τους, τα δείγματα αυθόρμητα γινόντουσαν τέλεια διαμαγνητικά, ακυρώνοντας και αποβάλλοντας όλη την μαγνητική ροή από το εσωτερικό τους όπως συνέβηκε στην κατάσταση (c) της παραπάνω εικόνας, αν και είχαν ψυχθεί υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου.

Αυτό το πείραμα, ήταν το πρώτο το οποίο αποδείκνυε πως οι υπεραγωγοί ήταν κάτι παραπάνω από υλικά τα οποία ήταν τέλεια αγωγά, δηλαδή τέλειοι αγωγοί. Είχαν και μια επιπρόσθετη ιδιότητα, την οποία ένα απλώς τέλεια αγωγά υλικό, δηλαδή χωρίς ηλεκτρική αντίσταση, δεν θα είχε: ένα υλικό στην υπεραγωγιμη κατάσταση, ποτέ δεν επιτρέπει στη μαγνητική ροή να υπάρξει, να εισέλθει στο εσωτερικό του. Δηλαδή, στο εσωτερικό ενός υπεραγωγίου υλικού, έχουμε πάντα ότι ισχύει:

$$\mathbf{B} = 0$$

Ενώ στο εσωτερικό ενός απλά τέλειου αγωγίου υλικού - χωρίς αντίσταση, μπορεί να εισέλθει ή μπορεί και να μην εισέλθει η μαγνητική ροή, ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, όπως είδαμε και στην παραπάνω εικόνα.

Όταν ένας υπεραγωγός ψυχθεί κάτω από την επίδραση ενός ασθενούς μαγνητικού πεδίου, στην κρίσιμη θερμοκρασία, παραμένοντα ρεύματα εμφανίζονται στην επιφάνεια του υπεραγωγού και κυκλοφορούν με τρόπο τέτοιο ώστε να ακυρώσουν και να μην επιτρέψουν στην μαγνητική ροή να εισέλθει στο εσωτερικό τους, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως όταν ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμοστεί αφού το δείγμα έχει ψυχθεί, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Αυτό το φαινόμενο δια του οποίου ένας υπεραγωγός δεν έχει ποτέ πυκνότητα μαγνητικής ροής στο εσωτερικό του, ακόμα και όταν βρίσκεται ήδη μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο πριν ψυχθεί και φθάσει στην κρίσιμη θερμοκρασία, λέγεται φαινόμενο Meissner-Ochsenfeld. [6]



Μαγνητική συμπεριφορά ενός υπεραγωγού. [6]

1^η στήλη

(a)-(b): Το δείγμα γίνεται υπεραγωγό σε απουσία μαγνητικού πεδίου.

(c): Μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται στο υπεραγωγό δείγμα.

(d): Το μαγνητικό πεδίο αφαιρείται.

2^η στήλη

(e)-(f): Το δείγμα γίνεται υπεραγωγό υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου.

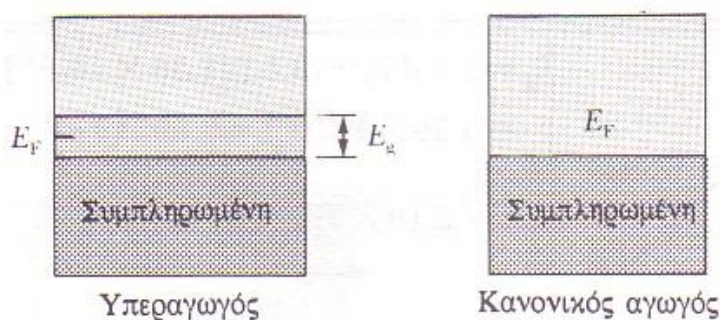
(g): Το μαγνητικό πεδίο αφαιρείται.

Για ευκολία, αποκαλούμε ένα υποθετικό υλικό το οποίο απλώς δεν έχει αντίσταση, έχει μηδενική αντίσταση, και συμπεριφέρεται όπως είδαμε στο προ-προηγούμενο σχήμα, ως 'τέλειο αγωγό', σε αντίθεση με έναν υπεραγωγό ο οποίος στην υπεραγωγίμη κατάσταση ποτέ δεν επιτρέπει στην μαγνητική ροή να εισέλθει στο εσωτερικό του, όπως είδαμε στο πάνω σχήμα. Η κατάσταση της μαγνήτισης ενός 'τέλειου αγωγού', θα εξαρτηθεί από τη σειρά με την οποία οι τελικές συνθήκες του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας θα επικρατήσουν. Αντίθετα, η κατάσταση μαγνήτισης ενός υπεραγωγού, εξαρτάται μόνο από τις πραγματικές τιμές του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας και όχι από τον τρόπο διαδοχής και τη σειρά με την οποία αυτές οι συνθήκες εφαρμόστηκαν στον υπεραγωγό.

2.4.4 Μήκος συνάφειας και ενεργειακό χάσμα

Μία άλλη σημαντική παράμετρος της υπεραγωγιμότητας είναι το λεγόμενο μήκος συνάφειας ξ (coherence length). Μπορούμε να θεωρήσουμε κατά την θεωρία BCS, που θα αναπτυχθεί και εκτενέστερα παρακάτω, ότι το μήκος συνάφειας είναι η απόσταση κατά την οποία τα ζεύγη Cooper παραμένουν μαζί. Δηλαδή, κατά τη θεωρία αυτή το μήκος συνάφειας είναι συνδεδεμένο με την απόσταση στην οποία τα δύο ηλεκτρόνια ενός ζεύγους Cooper παραμένουν συσχετισμένα. Πρέπει να τονισθεί ότι η σταθερότητα της υπεραγωγίμης κατάστασης θεωρούνταν ότι εξαρτάται από τον ισχυρό ή όχι συσχετισμό (την αμοιβαία εξάρτηση) των ζευγών Cooper. Αυτό βέβαια πρόσφατα έχει αναθεωρηθεί ως θεωρία με επικρατέστερη πλέον τη θεωρία η οποία λέει πως η υπεραγωγίμη κατάσταση ελέγχεται από την πυκνότητα των ζευγών ηλεκτρονίων δηλαδή τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων ανά μονάδα επιφανείας.

Υπάρχει επίσης το ενεργειακό χάσμα E_g ανάμεσα στη θεμελιώδη και τη διεγερμένη κατάσταση του συστήματος το οποίο δεν υφίσταται στους κανονικούς αγωγούς όπως φαίνεται στην δίπλα εικόνα. Η ενέργεια Fermi, E_F , των κανονικών αγωγών περιγράφει τη μέγιστη κινητική ενέργεια την οποία μπορούν να έχουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε $T=0$ K.



(a) απλουστευμένη παράσταση της δομής των ενεργειακών ζωνών των υπεραγωγών. Σημειώνεται η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος στις συμπληρωμένες καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας και στις κενές υψηλότερης ενέργειας. (b) Η δομή όμως των ενεργειακών ζωνών των κανονικών αγωγών δεν έχει ενεργειακό χάσμα. Σε $T=0$ K όλες οι καταστάσεις οι οποίες είναι χαμηλότερες από την ενέργεια Fermi, E_F , είναι συμπληρωμένες, ενώ όλες οι υψηλότερες καταστάσεις είναι κενές.

Το ενεργειακό χάσμα των υπεραγωγών είναι πολύ μικρό, της τάξης $kT_c (\approx 10^{-3} \text{ eV})$ στα 0 K, συγκρινόμενο με αυτό των ημιαγωγών, που είναι περί το 1 eV, ή με την ενέργεια Fermi των κανονικών μετάλλων, η οποία είναι της τάξης των 5 eV. Το ενεργειακό χάσμα, E_g , των υπεραγωγών αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια που πρέπει να επιβληθεί για την αποσύνθεση ενός ζεύγους Cooper. Το θέμα του ενεργειακού χάσματος θα αναπτυχθεί περαιτέρω στην θεωρία BCS. [4]

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με στοιχεία για

Το βάθος διείσδυσης, το μήκος συνάφειας και το ενεργειακό χάσμα διαφόρων κλασσικών υπεραγωγών.

τα βάθος διείσδυσης, μήκος συνάφειας και ενεργειακό χάσμα, για διάφορους υπεραγωγούς σε θερμοκρασία $T=0$ K.

<i>Υπεραγωγός</i>	$\lambda(\text{nm})$	$\xi(\text{nm})$	$E_g(\text{meV})$
<i>Al</i>	16	160	0,34
<i>Cd</i>	110	760	
<i>Pb</i>	37	83	2,73
<i>Nb</i>	39	38	3,05
<i>Sn</i>	34	23	1,15

2.4.5 Οι εξισώσεις London

Αφού λοιπόν εξηγήσαμε κάποιες παραμέτρους, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση της θεωρίας λειτουργίας των υπεραγωγών και αναφέρονται συχνά, περνάμε στο πρώτο βήμα που έγινε για την εξήγηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας. Οι δύο βασικές ηλεκτροδυναμικές ιδιότητες που δίνουν στην υπεραγωγιμότητα το μοναδικό της ενδιαφέρον, τα παραμένοντα ρεύματα σε υπεραγωγίμο δακτύλιο και το φαινόμενο Meissner, περιγράφηκαν αρκετά ικανοποιητικά το 1935 από τα αδέρφια F. και H. London οι οποίοι πρότειναν δύο εξισώσεις που συνδυάζουν μικροσκοπικά τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία:

$$E = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda J_S)$$

και

$$H = -c \text{curl}(\Lambda J_S)$$

όπου

$$\Lambda = \frac{4\pi\lambda^2}{c^2} = \frac{m}{n_s e^2}$$

Είναι αναμενόμενο ότι ο αριθμός της πυκνότητας των υπεραγωγίμων ηλεκτρονίων n_s θα έχει μία συνεχή μεταβολή από μηδέν σε θερμοκρασία T_C έως μία οριακή τιμή της τάξεως n , της πυκνότητας δηλαδή των αγώγιμων ηλεκτρονίων, σε θερμοκρασία κατά πολύ μικρότερη της κρίσιμης. [4]

Η πρώτη των εξισώσεων περιγράφει την τέλεια αγωγιμότητα εφόσον το οποιοδήποτε ηλεκτρικό πεδίο επιταχύνει τα υπεραγωγά ηλεκτρόνια απ' το να διατηρήσει απλά την ταχύτητά τους εξισορροπώντας την αντίσταση του υλικού όπως περιγράφεται από τον νόμο του Ohm για έναν κανονικό αγωγό.

Η δεύτερη εξίσωση, όταν συνδυαστεί με την εξίσωση του Maxwell $\text{curl}(h) = \frac{4\pi J}{c}$ οδηγεί στην

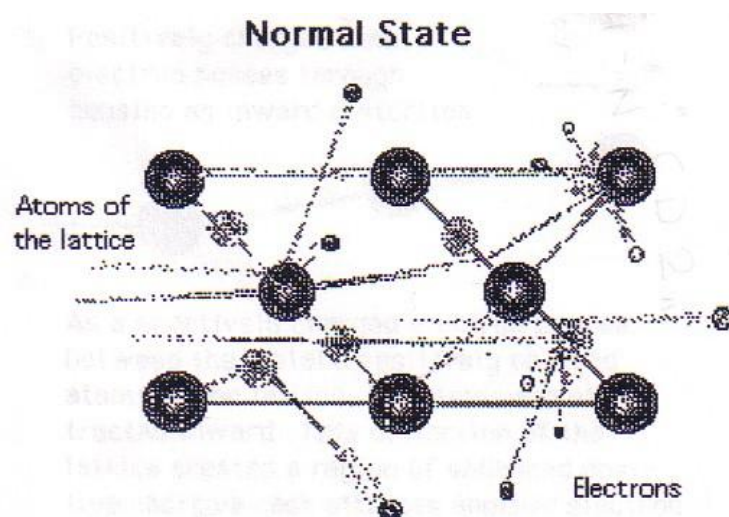
$$\nabla^2 h = \frac{h}{\lambda^2}$$

απ' όπου συνεπάγεται ότι ένα μαγνητικό πεδίο φράσσεται από το εσωτερικό ενός δείγματος με διαβάθμιση εκθετικής μορφής και σε βάθος λ , δηλαδή το φαινόμενο Meissner. Έτσι, η παράμετρος λ , προσδιορίζεται ως το βάθος διείσδυσης του υλικού και η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία δίδεται από την εμπειρική σχέση

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad [4]$$

2.4.6 Η θεωρία BCS

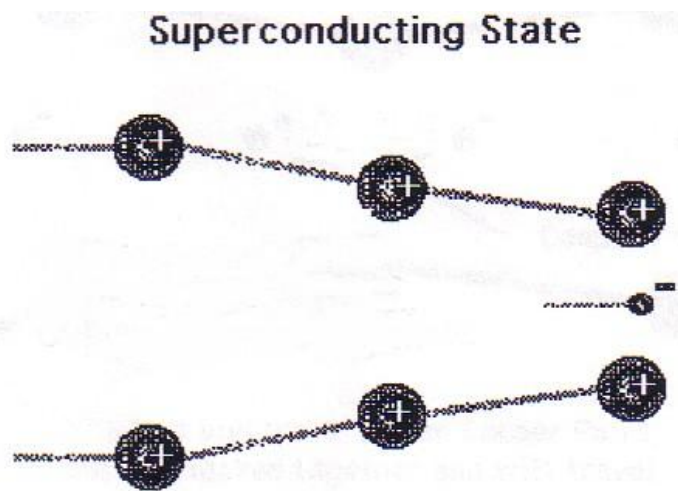
Παρόλη την πρακτικότητα και χρησιμότητα των εξισώσεων των αδερφών London, δεν κατάφεραν να απαντήσουν σε σημαντικά προβλήματα όπως η μέτρηση του λ , του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου H_C , αλλά και ερωτήματα όπως την εξήγηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας και



Μικροσκοπικά η αντίσταση που προβάλλει το πλέγμα στην κίνηση των ηλεκτρονίων και συνεπώς στην μετάδοση του ηλεκτρικού ρεύματος.

της απότομης μετάβασης του υλικού στην κατάσταση αυτή. Αυτές τις απαντήσεις ήρθαν να τις δώσουν το 1957 οι John Bardeen, Leon N. Cooper και J. Robert Schrieffer ανακοινώνοντας την θεωρία τους γνωστή ως BCS.

Γνωστό είναι ότι μέρος της ηλεκτρικής αντίστασης των υλικών στην κανονική τους κατάσταση, οφείλεται στις κρούσεις που λαμβάνουν μέρος ανάμεσα στα ελεύθερα ηλεκτρόνια και στα παλλόμενα ιόντα που έχουν μετακινηθεί από τις θέσεις του πλέγματος, λόγω της θερμότητας. Παράλληλα τα ηλεκτρόνια συγκρούονται



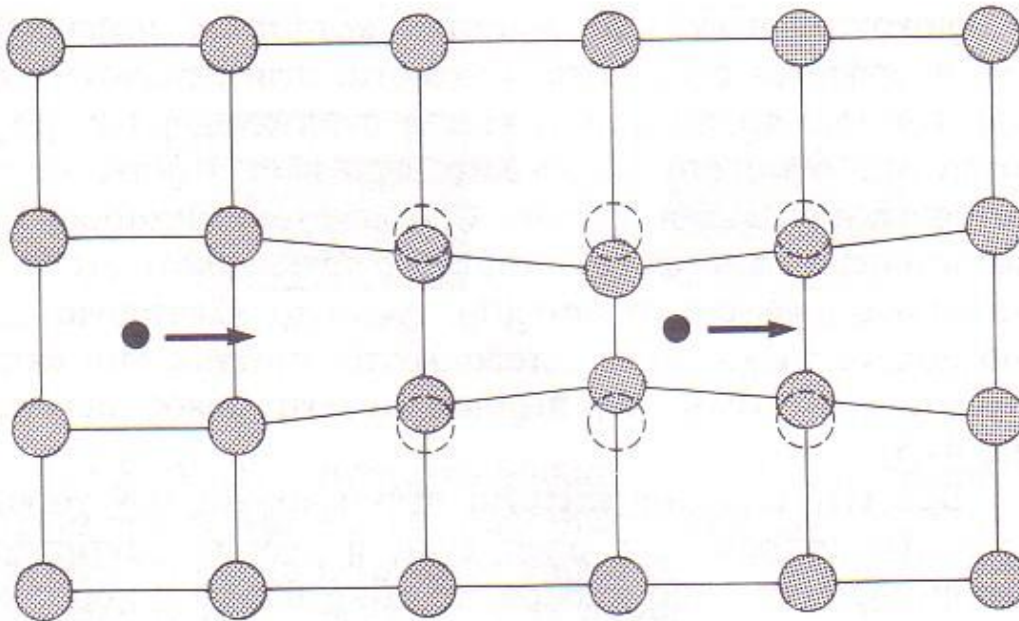
Η τοπική χωρική παραμόρφωση του πλέγματος κατά την διέλευση ηλεκτρονίου στην υπεραγώγιμη φάση.

με τις διάφορες προσμίξεις που έχει το υλικό, κάτι το οποίο επίσης αυξάνει την αντίσταση που προβάλλει το υλικό στην κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα σε αυτό. Με την ανακάλυψη του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας, η επιστημονική κοινότητα αντιλήφθηκε ότι το προαναφερθέν σχετικά απλοϊκό μοντέλο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας δεν επαρκούσε ώστε να ερμηνεύσει το φαινόμενο. Δηλαδή, παρόλο που στις χαμηλές θερμοκρασίες που λαμβάνει χώρα η υπεραγωγιμότητα, το πλάτος της παλμικής κίνησης του πλέγματος έχει μειωθεί δραματικά, ωστόσο, δεν εξηγείται η απότομη μετάβαση στην κατάσταση υπεραγωγιμότητας, ενώ παράλληλα τα ηλεκτρόνια πάντοτε θα υφίστανται ορισμένες κρούσεις κατά την κίνησή τους, οπότε η πλήρης εξαφάνιση της ηλεκτρικής αντίστασης παρέμενε ανεξήγητη. Η δημοσίευση το 1957 της θεωρίας BCS ήταν λίαν επιτυχής στην ερμηνεία των διαφόρων ιδιοτήτων της υπεραγωγιμότητας και στα μοναδικά φαινόμενα που συμβαίνουν. [4]

Η κεντρική ιδέα της θεωρίας αυτής είναι ο σχηματισμός δέσμιων καταστάσεων μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων, γνωστά ως ζεύγη Cooper, υπό την έμμεση επίδραση μιας έλξης. Η έμμεση επίδραση μίας έλξης λέγεται διότι όπως είναι γνωστό, τα ομόνυμα ηλεκτρικά φορτία απωθούνται. Όμως, με έναν συγκεκριμένο μηχανισμό που συστήνει η θεωρία BCS και που θα αναπτυχθεί παρακάτω, θα δούμε πως το

τελικό αποτέλεσμα είναι να αναπτύσσεται μία έλξη μεταξύ τους, της οποίας ενδιάμεσος φορέας είναι το πλέγμα του υλικού.

Για να πάρουμε τα πράγματα από την αρχή, σε θερμοκρασία δωματίου, το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού δεν είναι ακίνητο αλλά, λόγω απορρόφησης της θερμικής ενέργειας, πάλλεται γύρω από τη θέση ισορροπίας του με ένα πλάτος x_0 και μία συχνότητα ω_0 . Όταν η θερμοκρασία μειώνεται, η συχνότητα ταλάντωσης



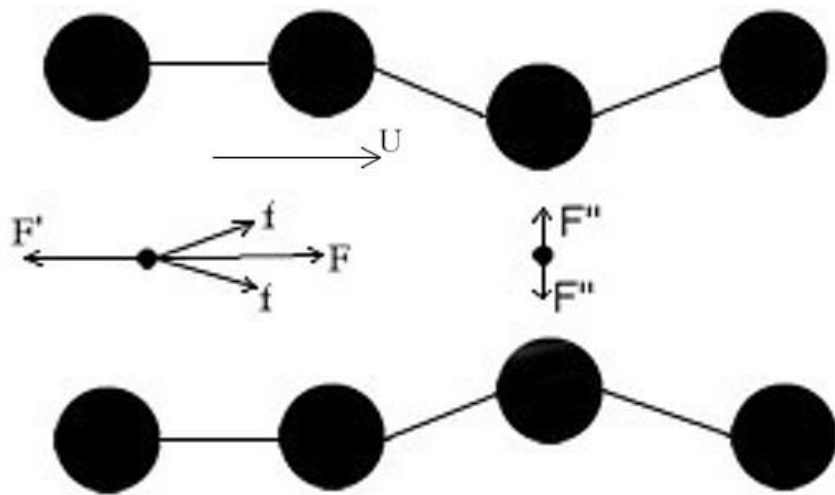
Έμμεση αξονική ελκτική δύναμη στο δεύτερο ηλεκτρόνιο λόγω της παραμόρφωσης του πλέγματος που προκύπτει λόγω της κίνησης του πρώτου.

παραμένει η ίδια, αλλά το πλάτος ή αλλιώς η απόσταση στην οποία φθάνει το ιόν από τη θέση ισορροπίας μειώνεται και σε θερμοκρασίες της τάξης των μερικών Kelvin όπου έχουμε το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας, η ταλάντωση του πλέγματος είναι σχεδόν μηδαμινή. Έτσι, κατεβαίνοντας τον άξονα της θερμοκρασίας, έχουμε σιγά σιγά τον σχηματισμό αγωγίων οδών μέσα στον μονοκρύσταλλο του υλικού όπου το πλέγμα δεν παρεμβάλλεται και οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων κατά την κίνησή τους στις διευθύνσεις αυτές είναι θεωρητικά μηδαμινές. Θα έλεγε κάποιος ότι αυτό είναι αρκετό για την εξήγηση της μηδενικής αντίστασης της υπεραγωγιμότητας, παρόλα αυτά όμως θα παρέμενε αναπάντητη η απότομη μετάβαση στην κατάσταση αυτή, καθώς δεν είναι γραμμική όπως προβλέπει ο νόμος του Ohm, ενώ παραμένουν ανεξήγητα τα παραμένοντα υπεραγώγιμα ρεύματα και το φαινόμενο Meissner. [4]

Όταν λοιπόν ένα ηλεκτρόνιο κινηθεί στην διεύθυνση των υπεραγωγίων αυτών οδών που 'σχηματίζονται' ενδιάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού όπως φαίνεται

στην παραπάνω εικόνα, τότε λόγω αμοιβαίας έλξης του ηλεκτρονίου με τα εκατέρωθέν του ιόντα του πλέγματος, τα αναγκάζει στην στιγμιαία εγκατάλειψη των θέσεων ισορροπίας τους και στη σύγκλιση τους προς τη μεριά του ηλεκτρονίου. Το αποτέλεσμα είναι ότι στην παραμορφωμένη περιοχή του πλέγματος δημιουργείται εντελώς τοπικά μία περίσσεια θετικού φορτίου. Έτσι, όταν ένα άλλο ηλεκτρόνιο, το οποίο τυγχάνει να βρίσκεται στην ίδια υπεραγωγίμη οδό, πλησιάσει σε ικανοποιητική απόσταση προτού προλάβουν και επανέλθουν τα ιόντα του πλέγματος στις αρχικές θέσεις ισορροπίας τους, τότε έλκεται από την περίσσεια ηλεκτρικού φορτίου που υπάρχει εκεί. Δημιουργείται δηλαδή μία καθυστερημένη ελκτική δύναμη ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόνια η οποία δρα μέσω των θετικών ιόντων του πλέγματος και ωθεί στιγμιαία το δεύτερο ηλεκτρόνιο προς τη διεύθυνση του πρώτου.

Ένας αξιοσημείωτος παραλληλισμός ο οποίος έχει γίνει για να εκλαϊκεύσει και κάνει έτσι πιο κατανοητό το φαινόμενο των ζευγών



Cooper είναι με τα δύο αυτοκίνητα

Ανάλυση των δυνάμεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα ζεύγος Cooper: f, F'' ελκτικές δυνάμεις ηλεκτρονίου με πυρήνα, F' απωστική δύναμη ηλεκτρονίου με ηλεκτρόνιο.

που τρέχουν στην εθνική. Δηλαδή όπως όταν ένα αυτοκίνητο, το οποίο τρέχει στην εθνική και ακολουθεί σε κοντινή απόσταση ένα προπορευόμενό του, μπορεί και διατηρεί την ταχύτητά του με κατά πολύ μικρότερη παροχή καυσίμου εν σχέση με το πρώτο λόγω της μειωμένης αντίστασης του αέρα και της υποπίεσης που δημιουργείται πίσω από αυτό, έτσι και το δεύτερο μέλος του ζεύγους Cooper εκμεταλλεύεται την ενεργειακή κατάσταση που διαμορφώνει το πρώτο και κινείται στην πορεία αυτού χωρίς την ανάγκη πεδίου, άρα ενέργειας, που να το προσανατολίζει και να το επιταχύνει. [4]

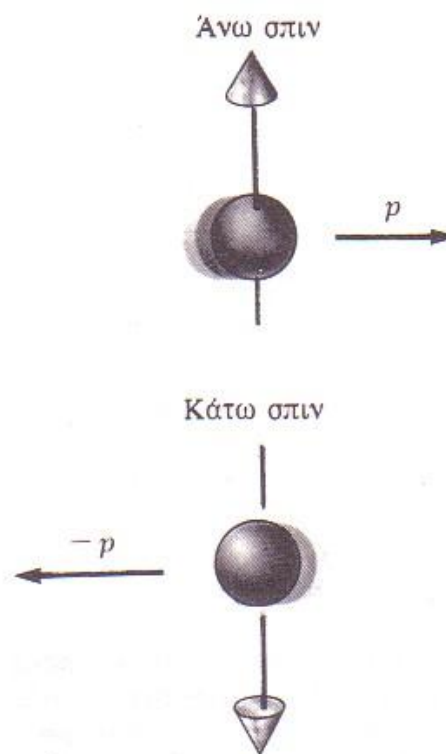
Το πρώτο μέλος του ζεύγους Cooper ακολουθεί την πορεία που αναφέρθηκε, καθώς κατά την διεύθυνση αυτή δεν συναντά αντίσταση λόγω της μορφολογίας του πλέγματος. Όπως είναι κατανοητό, η κρυσταλλική μορφή του πλέγματος, η διάταξη των ιόντων στο χώρο δηλαδή, παίζει καταλυτικό και μείζονος σημασίας ρόλο στην ικανότητα ενός υλικού να μεταβεί σε υπεραγώγιμη κατάσταση. Ο σχηματισμός δηλαδή υπεραγώγιμων οδών κατά τις οποίες οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων είναι μηδαμινές, δεν είναι δυνατός σε όλα τα υλικά. Όταν λοιπόν το ηλεκτρόνιο έλκει προς τα μέσα τα εκατέρωθέν του ιόντα, η συνισταμένη των δυνάμεων που δρουν σ' αυτό, είναι μηδέν, όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα.

Στη συνέχεια, στο δεύτερο ηλεκτρόνιο ασκούνται οι ελκτικές δυνάμεις από τα θετικά ιόντα που έχουν μετακινηθεί από τις θέσεις ισορροπίας τους προς τα μέσα, των οποίων η συνισταμένη είναι κατά τη διεύθυνση κίνησης του πρώτου ηλεκτρονίου. Επίσης, ασκείται η απωθητική δύναμη του προπορευόμενου ηλεκτρονίου λόγω ομώνυμου φορτίου κατά Coulomb, η οποία έχει φορά αντίθετη της κίνησης όπως φάνηκε στην εικόνα αλλά είναι ασθενέστερη των ελκτικών. Έτσι, το δεύτερο ηλεκτρόνιο ακολουθεί ισορροπώντας σε μία πολύ συγκεκριμένη απόσταση το πρώτο, η οποία απόσταση λέγεται μήκος συνάφειας ξ .

Επειδή η ταλάντωση του πλέγματος λόγω του πρώτου ηλεκτρονίου είναι κβαντισμένη και άρα έχουμε φωνόνια, ο μηχανισμός που περιγράφηκε ονομάζεται και μηχανισμός οφειλόμενος σε φωνόνια. Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να κατανοηθεί ότι η ροή ενός υπεραγώγιμου ρεύματος σε έναν υπεραγωγό δεν αποτελείται από ένα ζεύγος Cooper, αλλά από 'συρμούς' ηλεκτρονίων, όπου το κάθε ηλεκτρόνιο αποτελεί το δεύτερο μέλος του ζεύγους με το προηγούμενο του και παράλληλα το πρώτο μέλος με το επόμενο. Το κάθε ηλεκτρόνιο δηλαδή συμμετέχει ταυτόχρονα σε δύο ζεύγη Cooper. Έτσι δημιουργούνται σειρές ηλεκτρονίων που ταξιδεύουν μέσα στο πλέγμα του υλικού από υπεραγώγιμες οδούς. [4]

Συνοψίζοντας, η εκδήλωση της υπεραγωγιμότητας εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή του πλέγματος, δηλαδή τη μορφολογία του, που ευθύνεται για τη δημιουργία των υπεραγώγιμων οδών. Επίσης εξαρτάται και από τους δεσμούς μεταξύ των ιόντων του πλέγματος, με τις ταλαντώσεις τους, οι οποίοι θα πρέπει να έχουν την απαιτούμενη ανοχή και ελαστικότητα σε παραμορφώσεις, για τη δημιουργία της δυναμικής αυτής κατάστασης των ζευγών Cooper.

Το ζεύγος Cooper αποτελείται από δύο ηλεκτρόνια με αντίθετες ορμές, ίσα μέτρα και αντίθετα σπιν. Επομένως, στην υπεραγώγιμη κατάσταση αλλά με απουσία υπερρευσμάτων, το ζεύγος Cooper αποτελεί ένα σύστημα με μηδενική ολική ορμή και μηδενικό σπιν. Αφού λοιπόν τα ζεύγη Cooper έχουν μηδενικό σπιν, είναι μποζόνια και, επομένως, όλα τους μπορούν να βρίσκονται στην ίδια κατάσταση, ενώ, αντίθετα τα μεμονωμένα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, με σπιν $\frac{1}{2}$ και πρέπει να ικανοποιούν την απαγορευτική αρχή του Pauli, η οποία επιτρέπει ένα μόνο ηλεκτρόνιο σε μία συγκεκριμένη κατάσταση και συγκεκριμένο σπιν. Στη θεωρία BCS η θεμελιώδης κατάσταση αποτελείται από όλα τα δέσμια ζεύγη ηλεκτρονίων. Στη πράξη δηλαδή, όλα τα ζεύγη Cooper βρίσκονται στην ίδια κβαντική κατάσταση μηδενικής ορμής. Οι κυματοσυναρτήσεις των ζευγών Cooper έχουν σφαιρική συμμετρία, διότι έχουν μηδενικό σπιν και επομένως μηδενική στροφορμή. Αφού τα ηλεκτρόνια αποτελούν δέσμια κατάσταση, οι τροχιές τους μεταβάλλονται συνεχώς έτσι ώστε η απόσταση μεταξύ τους να είναι ίση περίπου με ένα μήκος συνάφειας. [4]



Το ζεύγος Cooper αποτελείται από ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν μεταξύ τους.

Η θεωρία BCS είχε ιδιαίτερη επιτυχία στην ερμηνεία των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των υπεραγωγών, όπως είναι η μηδενική αντίσταση και η αποβολή της μαγνητικής ροής. Από καθαρά ποιοτική άποψη, μπορεί κανείς να πει ότι για να ελαττωθεί η ορμή ενός οποιουδήποτε ζεύγους Cooper, λόγω χάρη με σκέδασή του, πρέπει ταυτόχρονα να ελαττωθεί η ορμή όλων των ζευγών Cooper. Δεν είναι δυνατόν, βάση της θεωρίας, να μεταβληθεί η ταχύτητα ενός ζεύγους Cooper μόνον, χωρίς ταυτόχρονα να μεταβληθεί ισόποσα και η ταχύτητα όλων των υπολοίπων ζευγών που ακολουθούν. Πολλοί συγγραφείς περιγράφουν αυτή τη συλλογική κατάσταση με τον όρο 'κολεκτιβιστική κατάσταση'. Ένας παραλληλισμός που έγινε παρομοίαζε τα ηλεκτρόνια των ζευγών με τους ορειβάτες που είναι δεμένοι μεταξύ

τους. Εάν ένας από αυτούς ξεστρατίσει εξαιτίας των ανωμαλιών του μονοπατιού, που στην περίπτωση μας οφείλονται στις θερμικές ταλαντώσεις των ατόμων του πλέγματος, οι υπόλοιποι ορειβάτες θα τον επαναφέρουν στην τάξη. Έτσι οι διάφορες ανωμαλίες του πλέγματος και οι ταλαντώσεις του δεν επηρεάζουν τα ζεύγη Cooper. Σε απουσία ηλεκτρικής αντιστάσεως, το ρεύμα διατηρείται στο διηνεκές.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι στις ταλαντώσεις του πλέγματος οφείλεται κατά ένα μέρος αφ' ενός η ηλεκτρική αντίσταση των κανονικών μετάλλων και, αφ' ετέρου, η υπεραγωγιμότητα. Έτσι, μέταλλα όπως τα Cu, Ag και Au που έχουν μικρές ταλαντώσεις πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου και είναι καλοί αγωγοί, δεν είναι υπεραγωγοί. Αντιθέτως, τα Pb, Sn και Hg, αλλά και άλλοι μέτριοι αγωγοί που έχουν μεγάλες ταλαντώσεις πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου, είναι υπεραγωγοί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δεσμοί μεταξύ των ιόντων του υλικού πρέπει να έχουν την ανοχή και ελαστικότητα σε παραμορφώσεις, διότι αλλιώς δεν υπάρχουν οι προϋποθέσεις δημιουργίας της δυναμικής αυτής κατάστασης των ζευγών Cooper. [4]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η υπεραγώγιμη κατάσταση οφείλεται στη συλλογική δράση όλων μαζί των ζευγών Cooper. Η συμπύκνωση όλων των ζευγών στην ίδια κβαντική κατάσταση κάνει το σύστημα να μοιάζει με ένα γιγαντιαίο κβαντομηχανικό σύστημα, όπως ας πούμε ένα μακρομόριο. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι υπεραγωγοί έχουν κβαντική συμπεριφορά σε μακροσκοπική κλίμακα, ενώ τα επιμέρους άτομα και μόρια εκδηλώνουν τη κβαντική τους συμπεριφορά μόνον σε μικροσκοπική κλίμακα. Η συμπυκνωμένη συμπεριφορά των ζευγών Cooper περιγράφεται με μία και μόνον σύμφωνη κυματοσυνάρτηση ψ . Η κυματοσυνάρτηση αυτή εκτείνεται και καλύπτει ολόκληρο τον όγκο του υπεραγωγού και είναι της μορφής:

$$\psi_0(r_1 - r_2) = \left[\sum_{k > k_f} g_k \cos k \cdot (r_1 - r_2) \right] (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2)$$

όπου $r_1 - r_2$ είναι οι σχετικές συντεταγμένες των ηλεκτρονίων ενός ζεύγους Cooper, τα α_1 , β_1 , α_2 και β_2 αναφέρονται αντιστοίχως στο άνω και κάτω σπιν (α, β) του πρώτου και δευτέρου (1,2) ηλεκτρονίου ενός ζεύγους Cooper, το $k > k_f$ αντιστοιχίζεται με τα ηλεκτρόνια που έχουν κινητική ενέργεια μεγαλύτερη από το επίπεδο Fermi. [4]

Όπως είναι κατανοητό, δεν έχουν όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια την ικανότητα να γίνουν υπεραγώγιμα. Ο αριθμός των υπεραγώγιμων ηλεκτρονίων n_s είναι σαφώς μικρότερος από αυτόν των αγώγιμων στην κανονική κατάσταση του υλικού που συμβολίζεται ως n_n .

2.4.7 Η θεωρία GL (Ginzburg – Landau)

Η μικροσκοπικής κλίμακας θεωρία των BCS δίνει πολύ καλά αποτελέσματα σε περιπτώσεις όπου οι καταστάσεις την ευνοούν, όπως όταν το ενεργειακό χάσμα είναι συνεχές στον χώρο. Υπάρχουν όμως πολλές περιπτώσεις όπου το όλο ενδιαφέρον προκύπτει από την ύπαρξη χωρικής ανομοιογένειας. Αυτού του είδους περίπτωση είναι οι υπεραγωγοί τύπου II που θα αναπτυχθούν παρακάτω. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η αποκλειστικώς μικροσκοπικής αντιμετώπισης θεωρία έχει πολλές δυσκολίες και η χρησιμοποίηση της πιο μακροσκοπικής θεωρίας GL είναι επιτακτική. Η μεγαλύτερη αξία της θεωρίας βρίσκεται στη μεταχείριση της μακροσκοπικής συμπεριφοράς του υπεραγωγού, όπου η ολική ελεύθερη ενέργεια παίζει σημαντικό ρόλο και όχι το λεπτομερές φάσμα των διεγέρσεων.

Η βασική υπόθεση της θεωρίας GL είναι ότι η κυματοσυνάρτηση ψ είναι μικρή και μεταβάλλεται αργά στο χώρο. Έτσι η ελεύθερη ενέργεια f μπορεί να αναπτυχθεί σε μία σειρά της μορφής:

$$f = f_{n0} + a|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} A \right) \psi \right|^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi}$$

όπου $e^* = 2e$ και $m^* = 2m$.

Προφανώς, αν η κυματοσυνάρτηση ψ ισούται με 0, δηλαδή δεν υπάρχουν υπεραγώγιμα ηλεκτρόνια, τότε η παραπάνω συνάρτηση ελαττώνεται κανονικά στην ελεύθερη ενέργεια της κανονικής κατάστασης $f_{n0} + \frac{\hbar^2}{8\pi}$, όπου

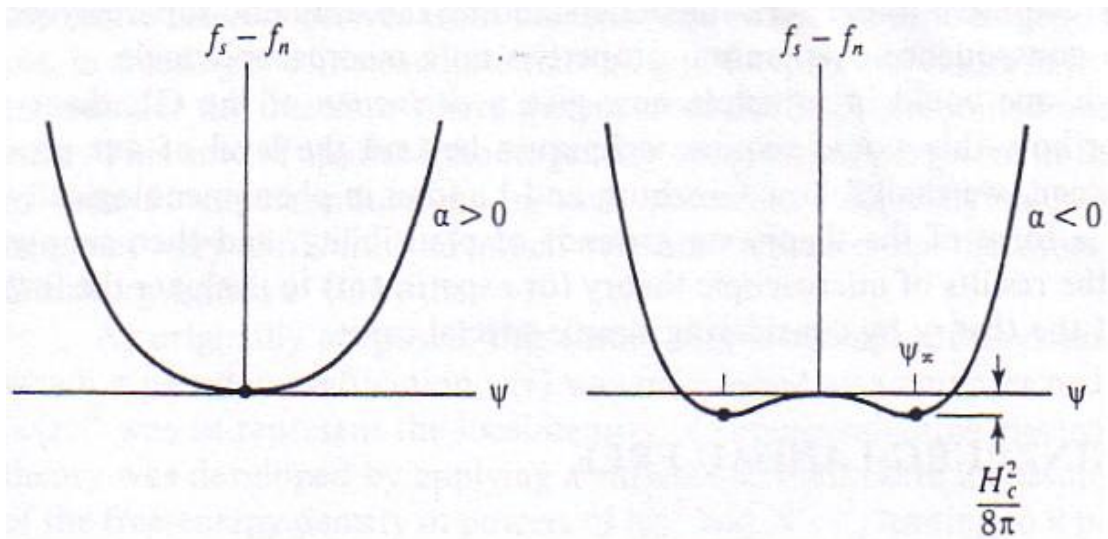
$$f_{n0}(T) = f_{n0}(0) - \frac{1}{2} \gamma T^2. \quad [4]$$

Ας μελετήσουμε τώρα τους υπόλοιπους τρεις όρους της παραπάνω εξίσωσης που περιγράφουν τα φαινόμενα της υπεραγωγιμότητας. Σε απουσία μαγνητικού πεδίου και ανωμαλιών, έχουμε ότι

$$f_s - f_n = a|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4$$

όπου η έρευνα έχει δείξει ότι το β πρέπει να είναι θετικό ώστε η θεωρία να είναι χρήσιμη. Ειδικά, η κατώτερη ελεύθερη ενέργεια θα επιτυγχάνεται για πολύ μεγάλες τιμές του $|\psi|^2$, όπου η διασπορά θα είναι ανεπαρκής.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της παρακάτω εικόνας, προκύπτουν δύο περιπτώσεις, ανάλογα το αν το a είναι θετικό ή αρνητικό. Αν είναι θετικό, τότε η ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια παρατηρείται στο $|\psi|^2 = 0$ που ισοδυναμεί με την κανονική κατάσταση του υλικού. Από την άλλη πλευρά, όταν το a είναι αρνητικό, το ελάχιστο παρατηρείται όταν $|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 \equiv -\frac{\alpha}{\beta}$, όπου ο συμβολισμός ψ_∞ χρησιμοποιείται διότι



Η ελεύθερη ενέργεια συναρτήσει της κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων.

η κυματοσυνάρτηση ψ πλησιάζει την τιμή αυτή απείρως βαθιά στο εσωτερικό του υπεραγωγού, όπου προστατεύεται από πιθανά επιφανειακά ρεύματα ή πεδία. [4]

Αν τώρα εφαρμόσουμε αυτή την τιμή της ψ στον προηγούμενο τύπο και χρησιμοποιήσουμε τον ορισμό του θερμοδυναμικού κρίσιμου μαγνητικού πεδίου H_C ,

$$\text{έχουμε } f_s - f_n = \frac{-H_C^2}{8\pi} = \frac{-a^2}{2\beta}.$$

Συμπερασματικά, ο όρος $a(T)$ πρέπει να αλλάζει πρόσημο, από θετικό σε αρνητικό, στην θερμοκρασία T_C , καθώς εξ' ορισμού η κρίσιμη θερμοκρασία είναι η υψηλότερη θερμοκρασία όπου ο όρος $|\psi|^2 \neq 0$ δίνει χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια απ' ότι ο όρος $|\psi|^2 = 0$. Έτσι, έχουμε ότι το $a(t)$, είναι της μορφής $a(t) = a'(t-1)$ όπου $t = \frac{T}{T_C}$.

Ο τελευταίος όρος που απομένει για να περιγράψουμε πλήρως την υπεραγωγιμότητα κατά την θεωρία GL, είναι αυτός που ασχολείται με την επίδραση των πεδίων και των ατελειών του πλέγματος. Αν θέσουμε όπου $\psi = |\psi|e^{i\varphi}$ τότε έχουμε:

$$\frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 (\nabla |\psi|)^2 + \left(\hbar \nabla \varphi - \frac{e^* A}{c} \right)^2 |\psi|^2 \right]$$

όπου ο πρώτος όρος δίνει την επιπρόσθετη ενέργεια που σχετίζεται με τις ατέλειες της μαγνήτισης της βασικής παραμέτρου, σαν ένας σφαιρικός τοίχος. Ο δεύτερος όρος δίνει την κινητική ενέργεια που σχετίζεται με τα υπεραγωγία ρεύματα που βρίσκονται στην αρχική τους μορφή. Με περαιτέρω επεξεργασία του τύπου αυτού, η κινητική ενέργεια μπορεί να γραφτεί ως $n_s^* \left(\frac{1}{2} m^* v_s^2 \right)$ και η ταχύτητα κίνησης του υπεραγωγίου ρεύματος δίδεται από τον τύπο:

$$m^* v_s = p_s - \frac{e^* A}{c} = \hbar \nabla \varphi - \frac{e^* A}{c}. \quad [4]$$

Ως παράμετρος GL, ορίζεται ο λόγος $\kappa = \lambda/\xi$. Είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και μπορεί φαινομενολογικά να χαρακτηρίσει έναν υπεραγωγό.

Για $\kappa < 0.71$ ο υπεραγωγός είναι τύπου I.

Για $\kappa > 0.71$ ο υπεραγωγός είναι τύπου II. [7]

2.4.8 Κβάντωση της μαγνητικής ροής – Παγίδευση μαγνητικής ροής

Εάν τοποθετήσουμε έναν υπεραγωγίμο δακτύλιο μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο και μετά απαλείψουμε το μαγνητικό πεδίο, τότε οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου παγιδεύονται και συντηρούνται από το παραμένον ρεύμα επαγωγής. Ο Fritz London κατανόησε ότι η υπεραγωγιμότητα είναι κατ' εξοχήν κβαντομηχανικό φαινόμενο και διατύπωσε την άποψη ότι η παγιδευμένη ροή είναι κβαντισμένη σε ακέραια πολλαπλάσια του h/e . Το ηλεκτρικό φορτίο e υπεισέρχεται στον παρανομαστή διότι ο London υπέθεσε ότι το υπερρεύμα συνίστατο από μοναχικά (μονήρη) ηλεκτρόνια. Ωστόσο πειράματα μεγάλης ευαισθησίας που έγιναν με τη χρησιμοποίηση πολύ μικρών κυλινδρικών δακτυλίων απέδειξαν ότι το κβάντο της μαγνητικής ροής ήταν το ήμισυ της τιμής την οποία είχε δώσει εντελώς αξιωματικά ο London. Με άλλα λόγια, η μαγνητική ροή δεν είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του h/e , αλλά του $h/2e$: [4]

$$\Phi = \frac{nh}{2e} = n\Phi_0, \text{ όπου το } n \text{ είναι ακέραιος και } \Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0679 * 10^{-15} T * m^2$$

2.4.9 Υπεραγωγοί τύπου I

Στην κατηγορία των υπεραγωγών τύπου I εμφανίζονται κυρίως καθαρά μέταλλα. Οι υπεραγωγοί αυτοί οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως μαλακοί υπεραγωγοί ανακαλύφθηκαν πρώτοι και μεταβαίνουν σε υπεραγωγίμη κατάσταση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (υγρού ηλίου). Παρουσιάζουν πολύ απότομη μετάβαση στην υπεραγωγίμη κατάσταση και τέλειο διαμαγνητισμό.

Στους υπεραγωγούς τύπου I το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο δεν εισέρχεται στο εσωτερικό του υλικού, μέχρι της κρίσιμης τιμής μαγνητικού πεδίου H_c όπου και καταστρέφεται η υπεραγωγιμότητα και το μαγνητικό πεδίο διαπερνά όλο το υλικό.

Πολλά από τα στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των υπεραγωγών τύπου I μεταβαίνουν σε κατάσταση υπεραγωγιμότητας με την εφαρμογή υψηλής πίεσης, όπως π.χ. το ασβέστιο που εμφανίζει την υψηλότερη T_c , $29^\circ K$ ανάμεσα στους υπεραγωγούς τύπου I, όταν υποβληθεί σε υπερυψηλή πίεση της τάξεως των 220GPa.

Γνωστά στοιχεία που εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα

■ Μπλέ = σε πίεση 1atm
■ Πράσινο = υπό υψηλή πίεση

1	IA																										0
1	H																					He					
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne									
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112															

* Λανθανίδες

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

+ Ακτινίδες

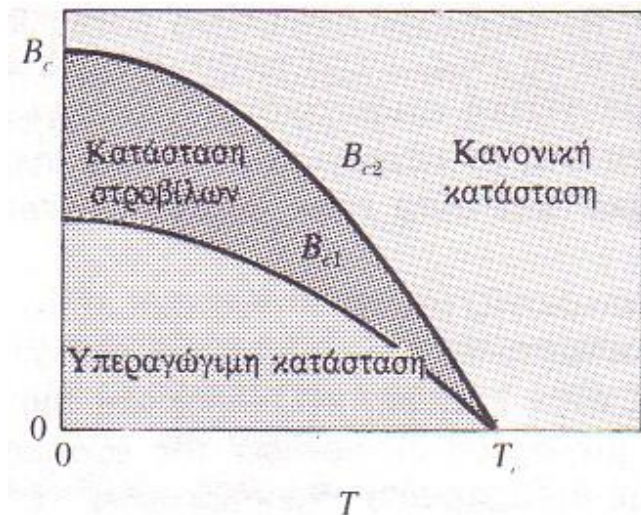
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Στοιχεία που εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα. Σημειώνεται πως ο άνθρακας δεν εμφανίζει υπεραγωγιμότητα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Παρόλα ταύτα μια $T_c = 15^\circ \text{K}$ έχει αναφερθεί για το στοιχειώδη άνθρακα όταν διαμορφώνονται τα άτομα και ευθυγραμμίζονται δημιουργώντας νανοςωλήνες.

2.4.10 Υπεραγωγοί τύπου II

Οι τύπου II υπεραγωγοί ανακαλύφθηκαν την δεκαετία του 1950, πιο συγκεκριμένα το 1957 από τον Abrikosov και διέφεραν αρκετά από τους κλασικούς υπεραγωγούς που ήταν γνωστοί μέχρι τότε. Περιλαμβάνουν μεταλλικές ενώσεις, κράματα και οξείδια. Η βασικότερή τους διαφορά έγκειται στην ύπαρξη μίας μικτής κατάστασης που αποτελείται από την ταυτόχρονη συνένωση υπεραγωγίσιμης και κανονικής φάσης μέσα στο σώμα του υλικού. Χαρακτηριστικό των υπεραγωγών αυτών είναι ότι έχουν δύο κρίσιμες τιμές του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε έναν υπεραγωγό τύπου II και τον έχουμε ψύξει πέραν της κρίσιμης θερμοκρασίας του T_c . Ο υπεραγωγός αυτός έχει δύο κρίσιμες τιμές εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου, H_{C1} και H_{C2} . Αν τώρα, το μαγνητικό πεδίο είναι μικρότερης έντασης από την τιμή H_{C1} , τότε τα φαινόμενα που παρατηρούνται είναι όμοια με αυτά των υπεραγωγών τύπου I. Δηλαδή, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο Meissner όπου το υλικό συμπεριφέρεται ως τέλεια διαμαγνητικό και αποκλείονται όλες οι μαγνητικές γραμμές εκτός του εσωτερικού του υλικού,



Μικτή κατάσταση υπεραγωγιμότητας σε υπεραγωγούς τύπου II συναρτήσει του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας.

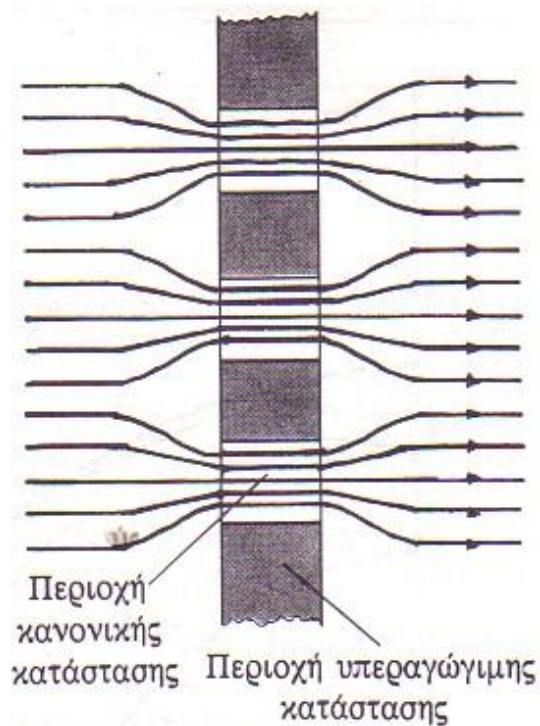
πέραν μίας επιφανειακής διείσδυσης σε βάθος λ που είναι το βάθος διείσδυσης και χαρακτηριστικό του υλικού όπως αναπτύχθηκε παραπάνω.

Στην περίπτωση που η ένταση του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου υπερβαίνει την άνω κρίσιμη τιμή H_{C2} του υλικού, τότε η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται. Η περίπτωση είναι παρόμοια με την

καταστροφή της υπεραγωγιμότητας στους υπεραγωγούς τύπου I όταν αυξηθεί η ένταση του μαγνητικού πεδίου πέραν της τιμής H_c . Όπως όμως θα δούμε παρακάτω, ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα στους τύπου II υπεραγωγούς και οδηγεί στην καταστροφή της υπεραγωγιμότητας είναι αρκετά διαφορετικός. [4]

Όταν λοιπόν, η ένταση του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου βρίσκεται μεταξύ της κάτω και της άνω κρίσιμης τιμής, τότε το υλικό βρίσκεται σε μια ενδιάμεση κατάσταση όπου συνυπάρχουν ταυτόχρονα η υπεραγωγική και η κανονική φάση μέσα στο σώμα του υλικού και η οποία πολλές φορές περιγράφεται ως κατάσταση στροβίλων ή φλαξονίων.

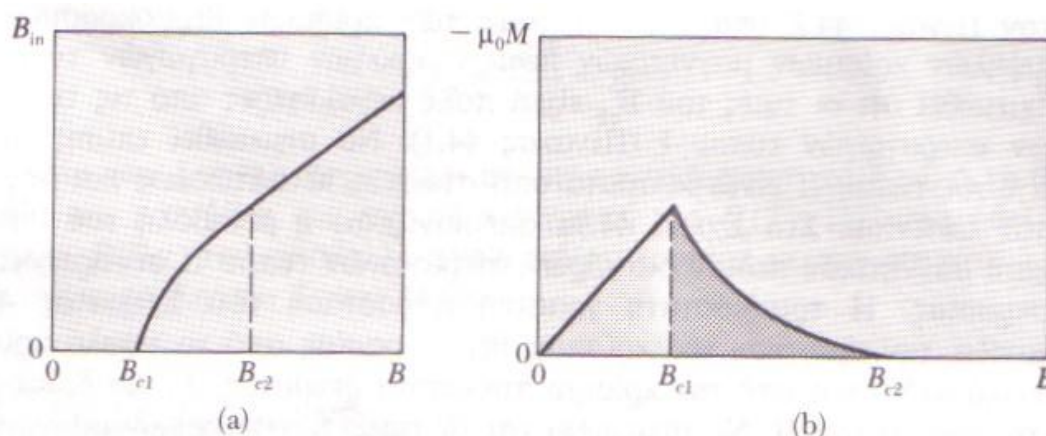
Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου, ας θεωρήσουμε ότι βρισκόμαστε, σαφώς σε θερμοκρασία χαμηλότερη της κρίσιμης, και ότι η ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι



‘Διάτρηση’ μέρους του υλικού από μαγνητικές γραμμές στη μικτή κατάσταση υπεραγωγιμότητας.

ελαφρώς χαμηλότερη της H_{C1} και αυξάνεται με αργό ρυθμό. Μέχρι την τιμή H_{C1} , το υλικό είναι τέλεια διαμαγνητικό και συμπεριφέρεται σαν κλασικός υπεραγωγός. Μόλις το μαγνητικό πεδίο υπερβεί την τιμή αυτή, παρατηρείται ότι μερικές μαγνητικές γραμμές του επιβαλλόμενου πεδίου διαπερνούν το υλικό σε γραμμές ευθείες και παράλληλες του εξωτερικού πεδίου, όπως φαίνεται παραπάνω. Έχουμε δηλαδή την δημιουργία διαμπερών κυλινδρικών οπών όπου το μαγνητικό πεδίο δεν εξοστρακίζεται, αλλά διαπερνάει το υλικό. Παρ' αυτά, το υλικό εξακολουθεί να έχει μηδενική ηλεκτρική αντίσταση ενώ ταυτοχρόνως έχει και μερική διείσδυση του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου. [4]

Για εντάσεις κοντά στην H_{C1} , έχουμε την εμφάνιση ενός μικρού αριθμού αυτών των οπών, των ονομαζόμενων φλαξονίων (δίνες Abrikosov), τα οποία μοιάζουν με νήματα ή λεπτές ράβδους υλικού σε κανονική κατάσταση. Μπορούμε να φανταστούμε την

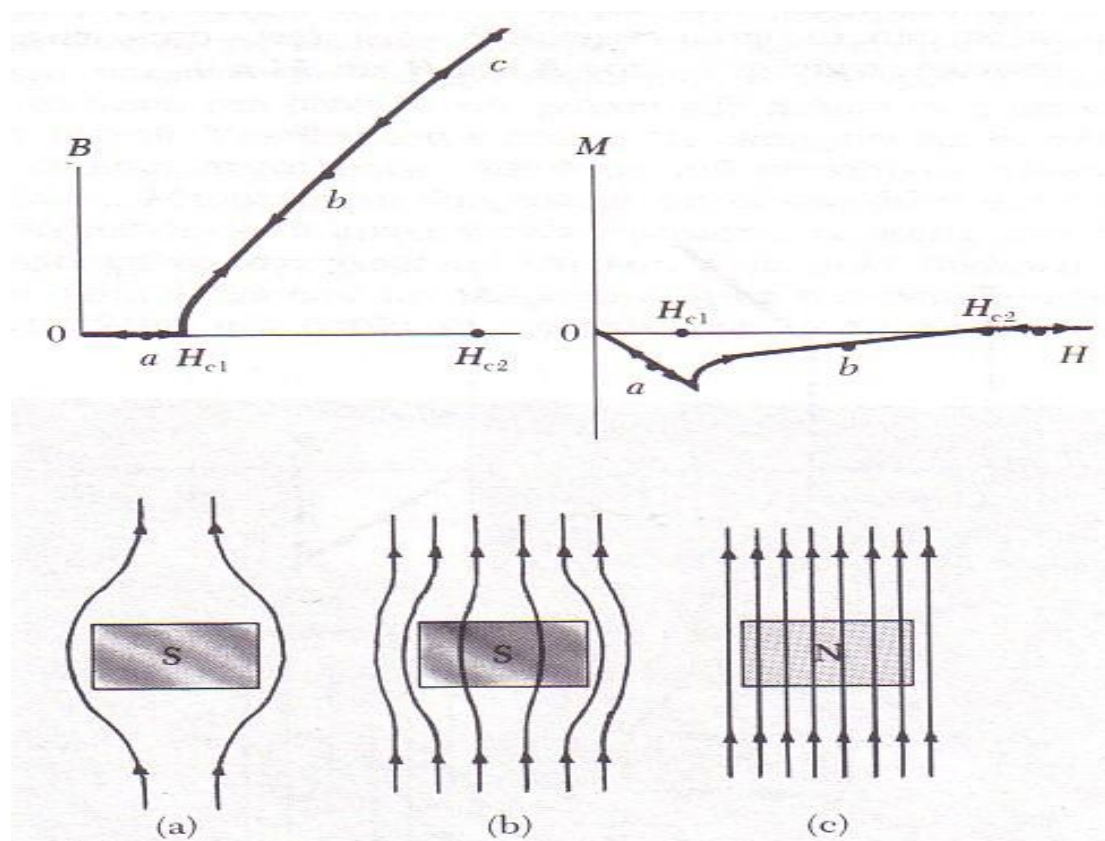


Οι μαγνητικές ιδιότητες ενός υπεραγωγού τύπου II. (α) Γραφική παράσταση του εσωτερικού πεδίου συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου. (β) Γραφική παράσταση της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (μαγνήτιση αρνητική – διαμαγνητική συμπεριφορά).

κατάσταση φλαξονίων σαν μια κυλινδρική δίνη ή έλικα υπερρευμάτων η οποία περιβάλλει ένα κυλινδρικό κομμάτι του αγωγού που βρίσκεται σε κανονική κατάσταση και το οποίο επιτρέπει σε ένα μέρος του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου να διαρρεύσει διά μέσου του αγωγού. Στο κέντρο καθενός από αυτά τα φλαξόνια, το μαγνητικό πεδίο έχει την μέγιστή του τιμή και ελαττώνεται εκθετικά προς τα έξω, με χαρακτηριστικό βάθος διείσδυσης, δηλαδή ακτίνα του φλαξονίου, μικρότερο του λ . Πηγή που δημιουργεί το B σε κάθε φλαξόνιο είναι τα υπερρεύματα που το περιβάλλουν, τα οποία και θωρακίζουν την υπόλοιπη υπεραγωγίμη φάση του υλικού.

Με την αύξηση της έντασης του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου προς την τιμή H_{C2} αυξάνεται και το πλήθος των φλαξονίων που διαπερνούν το υλικό μέχρι την τιμή H_{C2} που πλέον καταλαμβάνουν όλο το σώμα του υλικού και εκμηδενίζουν την υπεραγωγίμη φάση. Στο παραπάνω σχήμα (a) απεικονίζεται η μεταβολή του εσωτερικού μαγνητικού πεδίου συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ενώ στο σχήμα (b) απεικονίζεται η εξάρτηση της αντίστοιχης μαγνήτισης από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Επίσης, όταν ένας υπεραγωγός τύπου II βρίσκεται στη μικτή κατάσταση και εάν τα ρεύματα είναι επαρκώς μεγάλα, έχει παρατηρηθεί ότι τα φλαξόνια μπορεί να κινηθούν κάθετα προς την διεύθυνση του ρεύματος. Η κίνηση αυτή των φλαξονίων



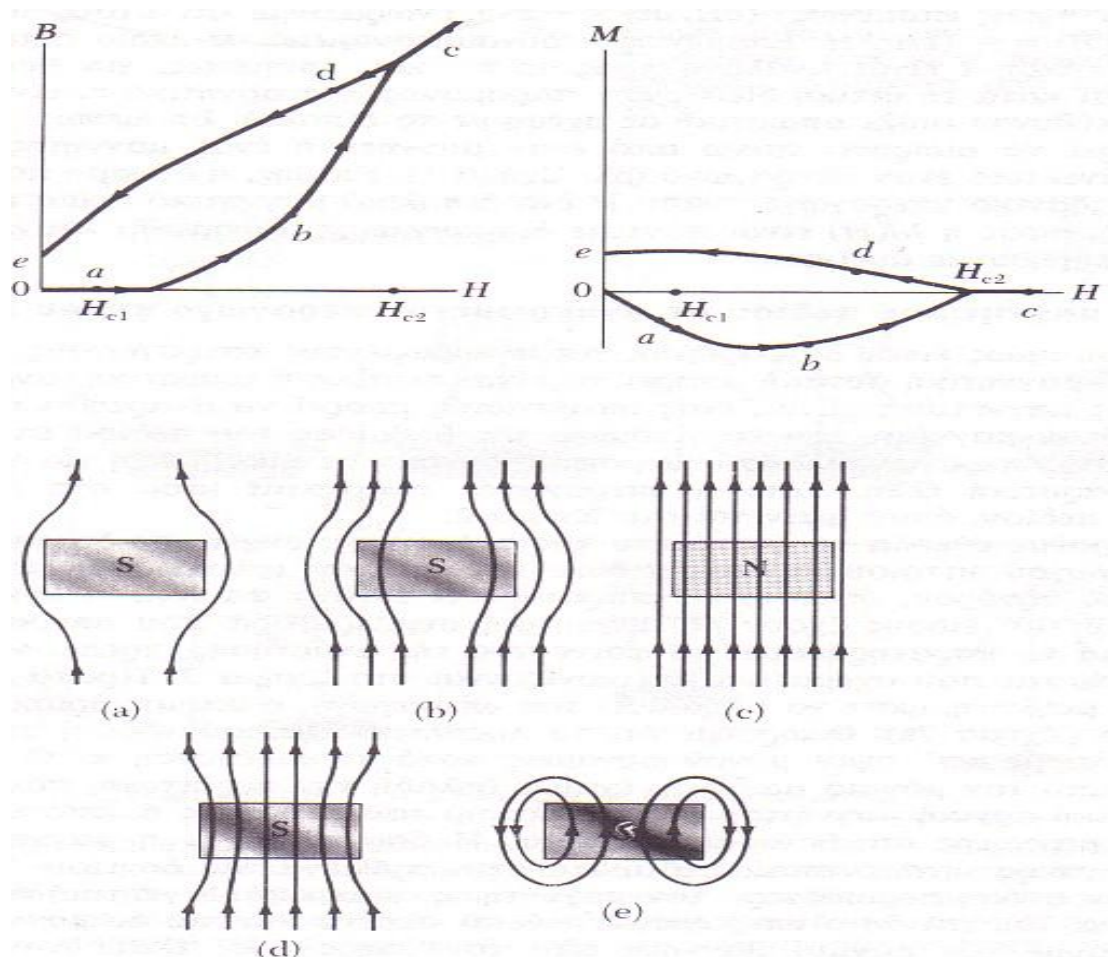
Το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο και η μαγνήτιση, (αρνητική – διαμαγνητική συμπεριφορά) συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου για ιδανικό υπεραγωγό τύπου II. Τα εικονιζόμενα σκίτσα του εσωτερικού μαγνητικού πεδίου αντιστοιχούν στα μέρη (a), (b) και (c) των καμπυλών. Τα S και N στο σχήμα συμβολίζουν την υπεραγωγίμη και την κανονική κατάσταση αντίστοιχα.

αντιστοιχεί σε μεταβολή της ροής συναρτήσει του χρόνου και μεταφράζεται σε ηλεκτρική αντίσταση. Εάν τώρα εμπλουτίσουμε το υλικό με προσμίξεις, μπορούμε να ακινητοποιήσουμε (να αγκυρώσουμε – pin effect) τα κινούμενα φλαξόνια και να διατηρήσουμε έτσι την ηλεκτρική αντίσταση μηδενική. Η κρίσιμη τιμή του ρεύματος, στους υπεραγωγούς τύπου II, προσδιορίζεται από την τιμή του ρεύματος η οποία όταν

πολλαπλασιαστεί επί την μαγνητική ροή στα φλαξόνια δίνει δύναμη Lorentz, η οποία είναι μεγαλύτερη από τη δύναμη ακινητοποίησης (λόγω αγκύρωσης φλαξονίων). [4]

Στους ιδανικούς υπεραγωγούς τύπου II τα φλαξόνια ροής μπορούν να μπεινοβγαίνουν στον υπεραγωγό χωρίς κανένα εμπόδιο. Ο υπεραγωγός πάντοτε μπορεί να βρει τη θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση στο δεδομένο μαγνητικό πεδίο. Οι καμπύλες μαγνήτισης είναι αντιστρεπτές και κάθε μία τιμή του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου δίδει μία μόνον τιμή του εσωτερικού πεδίου B . Εάν όμως τα φλαξόνια της μαγνητικής ροής, στα οποία οφείλεται το εσωτερικό πεδίο ακινητοποιηθούν, τότε η κατάσταση αλλάζει και είναι δυνατόν να διαφέρει το πεδίο μέσα στον υπεραγωγό από το πεδίο ενός ιδεώδους υπεραγωγού τύπου II.

Στο παραπάνω σχήμα φάνηκε το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο και η μαγνήτιση



Βρόχος Υστέρησης - Το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο και η μαγνήτιση συναρτηθεί της αύξησης και μείωσης του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου για αγκυρωμένο, μη αντιστρεπτό, υπεραγωγό τύπου II. Τα εικονιζόμενα σκίτσα του εσωτερικού μαγνητικού πεδίου αντιστοιχούν στα μέρη (a), (b), (c), (d) και (e) των καμπυλών. Τα S και N συμβολίζουν όπως και παραπάνω την υπεραγωγίμη και κανονική κατάσταση αντίστοιχα. Κατάσταση (e): Παραμένονσα μαγνήτιση – μαγνητική υστέρηση υπεραγωγών τύπου II.

συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητίζοντος πεδίου για ιδανικό τύπου II υπεραγωγό. Τα εικονιζόμενα σκίτσα του εσωτερικού μαγνητικού πεδίου αντιστοιχούν στα μέρη (a), (b) και (c) των καμπυλών. Τα S και N στο σχήμα συμβολίζουν την υπεραγωγίμη και την κανονική κατάσταση αντίστοιχα. [4]

Στο προηγούμενο σχήμα φαίνεται το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο και η μαγνήτιση συναρτήσει της αύξησης και μείωσης του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητίζοντος πεδίου για 'αγκυρωμένο', μη αντιστρεπτό, υπεραγωγό τύπου II.

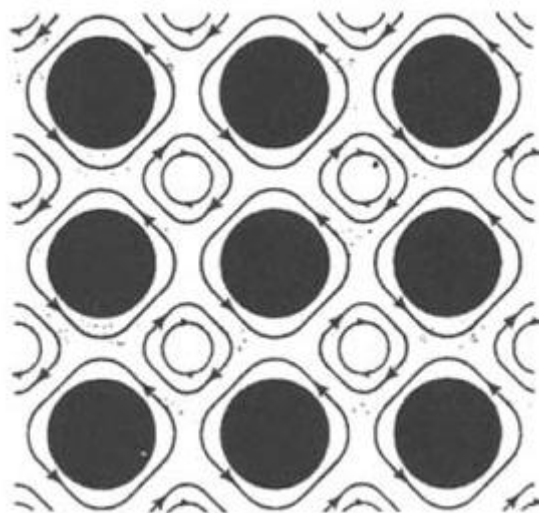
Συγκρίνοντας τώρα τα δύο σχήματα, βλέπουμε ότι, όταν το αυξανόμενο εξωτερικό πεδίο υπερβεί την τιμή H_{C1} στην περίπτωση του αγκυρωμένου υπεραγωγού, το πεδίο δεν εισέρχεται ανεμπόδιστα στον υπεραγωγό. Έτσι δημιουργείται ένα υπεραγωγίμο ρεύμα και το εσωτερικό πεδίο είναι μικρότερο από αυτό της θερμοδυναμικά ιδανικής κατάστασης. Η μεταβολή του εσωτερικού πεδίου και της μαγνήτισης στο χαμηλό κρίσιμο πεδίο H_{C1} δεν είναι έντονη. Το πεδίο εμποδίζεται να εισχωρήσει μέσα στον υπεραγωγό, ωστόσο η δύναμη 'αγκύρωσης' ξεπεραστεί από τη δύναμη Lorentz την οποία ασκεί το ρεύμα στα κβαντισμένα φλαξόνια μαγνητικής ροής. Αυτό το μοντέλο κίνησης της ροής προκαλεί την αρνητική καμπύλη μαγνήτισης, καθώς αυξάνεται το εξωτερικό πεδίο όπως φαίνεται στο πάνω σχήμα. Όσο πιο δυνατή είναι η δύναμη αγκύρωσης τόσο πιο δύσκολα εισέρχεται η μαγνητική ροή στο υλικό.

Το υψηλό κρίσιμο πεδίο H_{C2} παραμένει σταθερό, αφού είναι η τιμή εκείνη του μαγνητικού πεδίου στην οποία ο υπεραγωγός επανέρχεται στην κανονική του κατάσταση. Εάν όμως τώρα ελαττώσουμε το εξωτερικό πεδίο κάτω από την τιμή H_{C2} , παρατηρούμε το αντίθετο. Η ροή που βρίσκεται μέσα στον υπεραγωγό δεν μπορεί να εξέλθει ελεύθερα. Το αποτέλεσμα είναι ότι το εσωτερικό πεδίο παραμένει μεγαλύτερο από το εξωτερικό, δίνοντας έτσι θετική μαγνήτιση. Η θετική αυτή μαγνήτιση παραμένει ακόμη και όταν το εξωτερικό πεδίο ελαττωθεί στο μηδέν. Τα σκίτσα (b) των δύο πιο πάνω σχημάτων, περιγράφουν τη συμπεριφορά του εσωτερικού και του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ενός ιδανικού και ενός αγκυρωμένου υπεραγωγού τύπου II αντίστοιχα για αυξανόμενα και ελαττούμενα μαγνητικά πεδία. [4]

2.4.11 Ενδιάμεση κατάσταση (mixed state)

Παρακάτω δίνεται μια πιο εμπειριστατωμένη περιγραφή των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην ενδιάμεση κατάσταση των υπεραγωγών τύπου II.

Η ενδιάμεση κατάσταση εμφανίζεται στους υπεραγωγούς τύπου II για εντάσεις μαγνητικού πεδίου μεταξύ της άνω και της κάτω κρίσιμης τιμής. Αποτέλεσμα είναι η σταδιακή διείσδυση των δυναμικών γραμμών μέσα στο υλικό δημιουργώντας κανονικές περιοχές οι οποίες βρίσκονται σε επαφή με τις υπεραγωγίμες περιοχές. Η διείσδυση του πεδίου, κατά περιοχές, δημιουργεί τα λεγόμενα ροοειδή ή φλαξόνια (fluxoids, vortices), τα οποία διατάσσονται κατά κανονικό τρόπο δημιουργώντας το λεγόμενο πλέγμα Abrikosov και περιστοιχίζονται από κυκλικά υπερρεύματα. Στην ενδιάμεση κατάσταση λοιπόν, εμφανίζεται η ηλεκτρομαγνητική δύναμη Lorentz μεταξύ της μαγνητικής ροής των φλαξονίων και του ρεύματος. Με την αύξηση της έντασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αυξάνεται η μαγνητική επαγωγή B στο εσωτερικό των φλαξονίων, προκαλώντας τον ερπυσμό και την εξάπλωση των φλαξονίων λόγω της αύξησης της δύναμης Lorentz ($F_L \sim BI$), με αποτέλεσμα τη μείωση της έκτασης ή ακόμα και την πλήρη εξάλειψη της υπεραγωγίμης φάσης. [8]



Η διείσδυση του μαγνητικού πεδίου μέσα σε έναν υπεραγωγό. Ο βαθμός της σκίασης δείχνει την ένταση του πεδίου, ενώ οι γραμμές τη ροή των ρευμάτων. Οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου, οι οποίες είναι κάθετες προς το επίπεδο του σχήματος και έχουν κέντρο τα σκοτεινά σημεία, περικλείονται από δακτυλίους ρευμάτων που λέγονται φλαξόνια.

Οι προσμίξεις αλλά και οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος (διαταραχές, όρια κόκκων, κατακρημνίσματα, εγκλείσματα) θέτουν εμπόδια στην μετατόπιση των φλαξονίων, προκαλώντας το φαινόμενο της αγκύρωσης των φλαξονίων (flux pinning effect). Η μεταλλουργική κατεργασία των υπεραγωγίμων υλικών έχει πολλές φορές ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της υπεραγωγιμότητας τύπου II, δηλαδή συγκεκριμένα την αύξηση του J_c , είτε λόγω προσμείξεων, είτε με αύξηση της πυκνότητας διαταραχών, ατελειών κατά τη μορφοποίηση. [8]

2.4.11.1 Αγκύρωση φλαξονίων – Παγίδευση μαγνητικής ροής

Γνωρίζοντας πως η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί αντίστοιχο μαγνητικό πεδίο σύμφωνα με τον νόμο του Ampere, κάθε υπεραγωγός τύπου I μπορεί να διατηρήσει ηλεκτρικό ρεύμα με πυκνότητα ρεύματος χαμηλότερη από ένα όριο, J_c . Πάνω από αυτήν την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος J_c , το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο, λόγω του ρεύματος, υπερβαίνει την κρίσιμη τιμή του μαγνητικού πεδίου του υπεραγωγού, H_c , έχοντας ως αποτέλεσμα την καταστροφή της υπεραγωγίσιμης φάσης.

Για τους υπεραγωγούς τύπου II η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος J_c , αντιστοιχεί στην τιμή του ρεύματος κατά την οποία η ροή, ο ερπυσμός των φλαξονίων αρχίζει να λαμβάνει χώρα, λόγω της αύξησης της δύναμης Lorentz ($F_L \sim BI$). Ο βαθμός δυσκολίας της ροής των φλαξονίων, καθορίζει την ικανότητα του υλικού να παραμένει στη διαμαγνητική, υπεραγωγίσιμη φάση. Αυτή η χαρακτηριστική ιδιότητα του υλικού, είναι γνωστή ως αγκύρωση ροής φλαξονίων. Αυξημένη αγκύρωση ροής φλαξονίων έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c . Επομένως η αγκύρωση των φλαξονίων και η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος J_c μπορούν να αυξηθούν με την εισαγωγή προσμίξεων ή ατελειών, οι οποίες δρουν ως παγίδες ροής των φλαξονίων, σταθεροποιώντας με αυτόν τον τρόπο τα φλαξόνια. Είναι σημαντικό ο όγκος αυτός των φλαξονίων να παραμείνει σταθερός, γιατί η κίνησή τους οδηγεί σε απώλεια ενέργειας από τα ρεύματα που επάγονται στο εσωτερικό τους.

Μεταλλουργικές ατέλειες, όπως διαταραχές, όρια κόκκων, κατακρημνίσματα, εγκλείσματα, προερχόμενες από τις τεχνικές επεξεργασίας ή από βλάβες λόγω ακτινοβολίας (πχ ακτινοβολία νετρονίων), μπορούν να χρησιμεύσουν στην αγκύρωση των φλαξονίων που συναντώνται στα υπεραγωγίσιμα υλικά τύπου II. Το ντοπάρισμα και η εισαγωγή προσμίξεων, έχει επίσης ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγκύρωσης των φλαξονίων στους υπεραγωγούς τύπου II. Αποτελεσματική αγκύρωση επιτυγχάνεται όταν οι ατέλειες που προκαλούν τα κέντρα αγκύρωσης και τα ενδιάμεσα διαστήματά τους, είναι της τάξης του $(1 \div 5) \xi$, όπου ξ το μήκος συνάφειας.

Είναι αξιοσημείωτο, πως, παρά το γεγονός ότι η T_c και η H_c γενικά θεωρούνται ως ενδογενείς ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το κάθε υλικό, η J_c είναι συνάρτηση της μικροδομής και μπορεί να ποικίλει αρκετές τάξεις μεγέθους, εξαρτώμενη από την τεχνική και τον τρόπο επεξεργασίας του υλικού. [9]

2.4.11.2 Διαφορά Φ. Meissner και Φ. Ισχυρής Αιώρησης-Παγίδευση Μαγνητικής Ροής

2.4.11.2.1 Φαινόμενο Meissner

Αν το υπεραγώγιμο υλικό ψυχθεί σε θερμοκρασία κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, υπό την παρουσία ασθενούς μαγνητικού πεδίου, το υλικό γίνεται υπεραγώγιμο, δηλαδή χάνει την ηλεκτρική του αντίσταση. Επίσης, το μαγνητικό πεδίο απωθείται από τον όγκο του υπεραγωγού, χωρίς να διεισδύει σε αυτόν, έχοντας ως αποτέλεσμα ο υπεραγωγός να γίνεται τέλεια διαμαγνητικός. Αυτή η ιδιότητα αποτελεί το φαινόμενο Meissner.

Το αμιγές φαινόμενο Meissner μπορεί να παρατηρηθεί μόνο υπό την παρουσία ασθενούς μαγνητικού πεδίου. Αν όμως χρησιμοποιούνται ως υπεραγώγιμα υλικά υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας, όντας υπεραγωγοί τύπου II, η κατάσταση γίνεται πιο περίπλοκη. Ένα ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο εξωθείται μόνο μερικώς και ένα μέρος της μαγνητικής ροής διεισδύει στον όγκο του υπεραγωγού.

2.4.11.2.2 Φαινόμενο Ισχυρής Αιώρησης - Παγίδευση Μαγνητικής Ροής

Αυτό το φαινόμενο βρίσκει πρακτική χρήση στην μαγνητική αιώρηση (τραίνα, κλπ). Σε αυτήν την περίπτωση, η αιώρηση δεν βασίζεται στο φαινόμενο Meissner, δηλαδή την αποβολή ενός ασθενούς μαγνητικού πεδίου από το εσωτερικό του υπεραγωγού, αλλά βασίζεται στην παγίδευση της μαγνητικής ροής ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου στο εσωτερικό του όγκου του υπεραγωγού.

Στην περίπτωση των υπεραγωγών τύπου II, ισχυρά μαγνητικά πεδία διεισδύουν στον όγκο του υπεραγωγού και παγιδεύονται στις υπάρχουσες ατέλειες και στα όρια των κόκκων του κρυσταλλικού υλικού. Αυτά λέγονται κέντρα αγκύρωσης. Αν ο υπεραγωγός ψυχθεί κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, υπό την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τότε η μαγνητική ροή που δημιουργείται από το μαγνητικό πεδίο, θα παγιδευτεί μέσα στον όγκο του υπεραγωγού. Αυτό θα προκαλέσει τις ελκτικές και απωστικές μαγνητικές δυνάμεις να αποτρέψουν την αλλαγή στις αμοιβαίες θέσεις του μαγνήτη και του υπεραγωγού. Αυτό το φαινόμενο αποτελεί τη βάση για τα υπεραγώγιμα χωρίς τριβή μαγνητικά έδρανα, που χρησιμοποιούνται στην σχεδίαση συστημάτων flywheel για την αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας καθώς επίσης αποτελεί και βάση για μια από τις τεχνολογίες μαγνητικής αιώρησης, maglev.

Έτσι, υλικά τα οποία έχουν επεξεργαστεί και κατασκευαστεί με τρόπο ώστε η παγίδευση της μαγνητικής ροής να είναι πολύ αδύναμη, το φαινόμενο Meissner κυριαρχεί έναντι του φαινομένου παγίδευσης της μαγνητικής ροής. Συνήθως τα υλικά αυτά είναι πολυκρυσταλλικά, τα οποία εμφανίζουν χαμηλές τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c .

Από την άλλη μεριά, υλικά τα οποία έχουν υποστεί τέτοια επεξεργασία ώστε να εμφανίζουν υψηλή κρίσιμη τιμή πυκνότητα ρεύματος J_c , εμφανίζουν και ισχυρή παγίδευση μαγνητικής ροής. Έτσι το φαινόμενο παγίδευσης μαγνητικής ροής κυριαρχεί έναντι του φαινομένου Meissner. Τα υλικά αυτά είναι μονοκρυσταλλικά, για αυτό και εμφανίζουν υψηλές τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c .

Συνεπώς, υλικά τα οποία έχουν επεξεργαστεί και παραχθεί με τρόπο ώστε να έχουν μικρή αγκύρωση ροής φλαξονίων, έχουν χαμηλές τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c καθώς και αδύναμη, μικρή παγίδευση μαγνητικής ροής. Αντίθετα, υλικά τα οποία παράχθηκαν έτσι ώστε να έχουν αυξημένη αγκύρωση φλαξονίων, έχουν υψηλή κρίσιμη τιμή πυκνότητας ρεύματος J_c και συνεπώς και ισχυρή παγίδευση μαγνητικής ροής, δηλαδή μαγνητικού πεδίου.

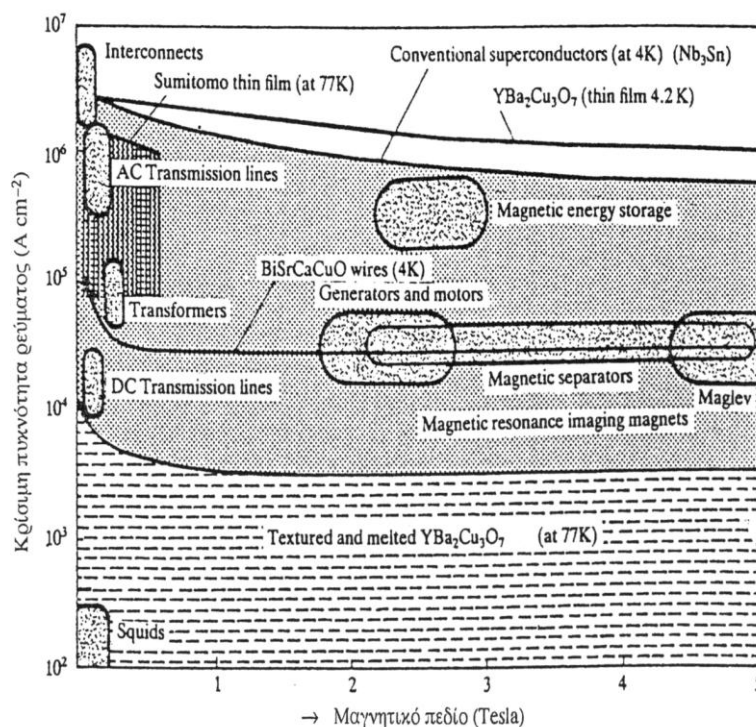
2.4.11.3 Αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, η αυξημένη αγκύρωση ροής φλαξονίων έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c . Επομένως η αγκύρωση των φλαξονίων και η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος J_c μπορούν να αυξηθούν με την εισαγωγή προσμίξεων ή ατελειών, οι οποίες δρουν ως παγίδες ροής των φλαξονίων, σταθεροποιώντας με αυτόν τον τρόπο τα φλαξόνια.

Επίσης, πολλές εφαρμογές απαιτούν από τους υπεραγωγούς να μεταφέρουν υψηλά ρεύματα της τάξεως των 10^4 - 10^6 A/cm² σε μαγνητικά πεδία $B \sim 0$ -15 Tesla. Τα υπεραγωγικά κεραμικά δείγματα όμως που παρασκευάζονται με τις συνήθεις μεθόδους, λόγω του πολυκρυσταλλικού τους χαρακτήρα εμποδίζουν την μεταφορά τόσο μεγάλων ρευμάτων. Σε αυτή την περίπτωση απαιτούνται άλλες τεχνικές όπως:

- επιταξιακή ανάπτυξη λεπτών υμενίων.
- τεχνική τήξης-ανακρυστάλλωσης (ανάπτυξη μονοκρυσταλλικού υλικού).
- τεχνική 'σκόνης μέσα σε σωλήνα' (Powder-in-tube technique).

Επιπρόσθετα, ο τρόπος κατεργασίας του υπεραγωγικού υλικού, δηλαδή η επισταμένη λειοτριβήση που οδηγεί σε λεπτούς κόκκους του υλικού, οι ομοιόμορφοι βελτιωμένοι δεσμοί μεταξύ των κόκκων του υλικού και οι δεσμοί στα όρια μεταξύ των υπεραγωγικών κόκκων-ασθενείς σύνδεσμοι, η ευθυγράμμιση των κόκκων καθώς και η συμπαγής μορφή του υπεραγωγού χωρίς την παρουσία διακένων, οδηγούν σε καλλίτερη κρυσταλλική δομή και σε αυξημένες τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος.



Μερικές τιμές απαιτούμενης πυκνότητας ρεύματος J_c ανάλογα με τη χρήση του υπεραγωγού.

2.4.12 Παγίδευση μαγνητικής ροής - Μαγνητική υστέρηση υπεραγωγών τύπου II

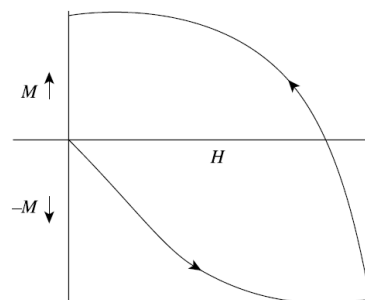
Σε αυτό το εδάφιο, περιγράφεται ο μηχανισμός της παγίδευσης της μαγνητικής ροής. Η θερμοκρασία κατά τη μεταβολή του H , βρίσκεται σταθερά κάτω από την T_c .

Για $H > H_{C2}$, το υλικό πάει να είναι υπεραγωγίμο (normal state).

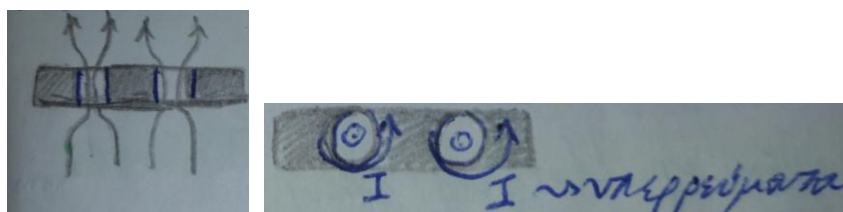
Για $H_{C1} < H < H_{C2}$, το υλικό βρίσκεται πάλι στην ενδιάμεση κατάσταση (mixed state), ή κατάσταση Abrikosov, και έχουμε και πάλι την εμφάνιση των φλαξονίων, των δινών Abrikosov.

Για $H \rightarrow 0$, έχουμε παγίδευση της μαγνητικής ροής μέσα στο υπεραγωγίμο υλικό. Η παγίδευση της μαγνητικής ροής γίνεται μέσω του μηχανισμού των παραμενόντων υπεραγωγίμων ρευμάτων επαγωγής (N. Faraday), όπως γίνεται στους υπεραγωγίμους δακτυλίους που βρίσκονται μέσα σε μαγνητικό πεδίο όταν το πεδίο τείνει να απαλειφθεί. Τα παραμένοντα αυτά ρεύματα επαγωγής, είναι τα υπερρεύματα που περιβάλλουν το κάθε φλαξόνιο.

Έτσι το υπεραγωγίμο υλικό αποκτά παραμένουσα μαγνήτιση (θετική μαγνήτιση) και δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο ένας βρόχος υστέρησης, ο οποίος φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Βρόχος μαγνητικής υστέρησης υπεραγωγών τύπου II.



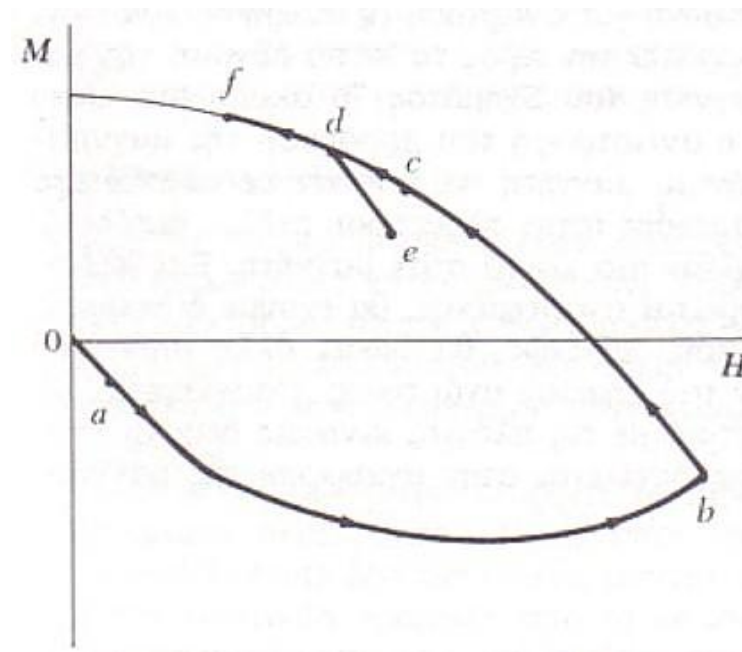
Πλάγια όψη – κάτοψη. Φλαξόνια και μηχανισμός παγίδευσης μαγνητικής ροής.

Ας μελετήσουμε τώρα την περίπτωση της κατακόρυφης δύναμης την οποία ασκεί το μαγνητικό πεδίο H σε ένα μικρό αντικείμενο, μοναδιαίου όγκου, το οποίο είναι μαγνητισμένο κατά τη διεύθυνση z , παράλληλα προς το B . Το μέτρο της δύναμης είναι:

$$F = \mu_0 M(H) \frac{dH}{dz}$$

όπου $\frac{dH}{dz}$ είναι η βαθμίδα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και $M(H)$ είναι η μαγνήτιση του υλικού με παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η ίδια εξίσωση περιγράφει την έλξη ενός μαγνητιζόμενου υλικού από έναν μόνιμο μαγνήτη και την έλξη ή άπωση δύο μόνιμων μαγνητών. [4]

Η δύναμη ανάμεσα σε έναν κοινό μαγνήτη και έναν υπεραγωγό είναι πάντοτε απωστική. Και όταν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να εξισορροπήσει τη δύναμη της βαρύτητας, τότε έχουμε το φαινόμενο της αιώρησης. Παραδείγματος χάριν, ας θεωρήσουμε ότι ένα διπολικό πεδίο υπάρχει κατά μήκος του άξονα z . Τότε το πεδίο είναι $H \propto z^{-3}$ και, επομένως, $\frac{dH}{dz} \propto -z^{-4}$. Γνωρίζουμε ότι στους υπεραγωγούς τύπου



Βρόχος Υστέρησης. Σχηματική απεικόνιση της καμπύλης μαγνήτισης. Η αντιστοιχία των διαφόρων μερών της καμπύλης με την επόμενη εικόνα, βρίσκεται αν παρακολουθήσει κανείς τα μέρη (a), (b), (c), (d), (e) και (f). Η ανάρτηση αντιστοιχεί στο σημείο d. Τα μέρη de και df της καμπύλης περιγράφουν την περίπτωση κατά την οποία ο υπεραγωγός διαταράσσεται έτσι ώστε πλησιάζει ή απομακρύνεται αντίστοιχα από τον μόνιμο μαγνήτη.

I, ισχύει ότι

$$M(H) = -\left(\frac{1}{\mu_0}\right)H.$$

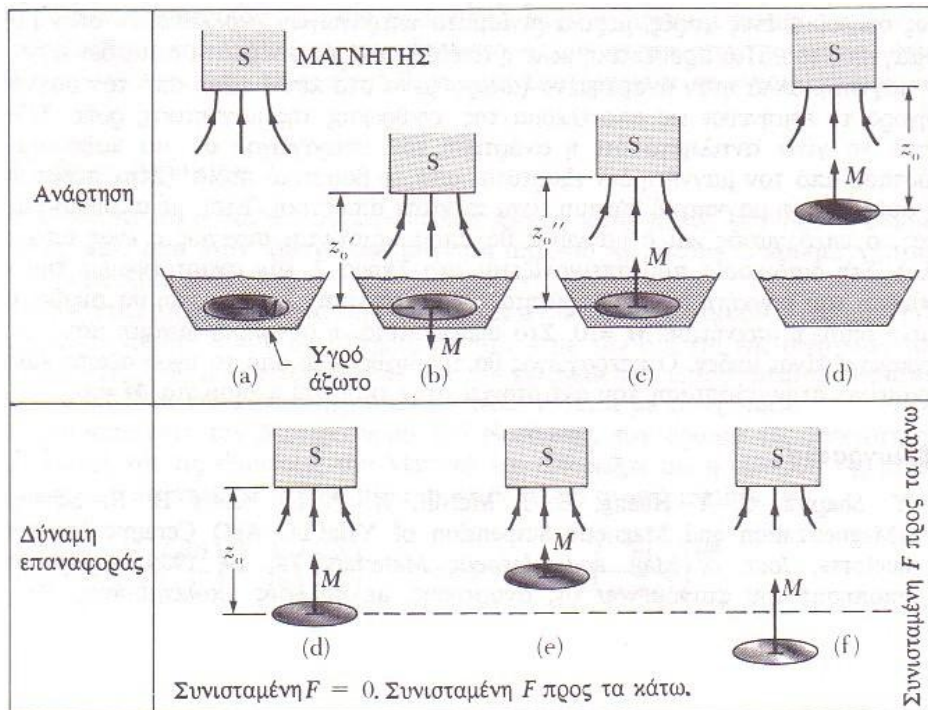
Επομένως η δύναμη σε πεδίο διπόλου και σε υπεραγωγό τύπου I είναι ανάλογη προς το z^{-7} και, επομένως, για θετικό z είναι απωστική και κατά τη θετική διεύθυνση. Παρομοίως, για αρνητικό z , είναι κατά την αρνητική διεύθυνση πάλι απωστική σε σχέση με το δίπολο.

Επομένως, ένας υπεραγωγός μπορεί να αιωρηθεί πάνω από έναν μαγνήτη ή ένας μαγνήτης πάνω από έναν υπεραγωγό. Επίσης, η δύναμη που ασκεί πάνω σε έναν ιδανικό υπεραγωγό τύπου II ένα διπολικό μαγνητικό πεδίο είναι πάντοτε απωστική, αφού η $M(H)$ είναι πάντοτε διαμαγνητική (αρνητική) και έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε αιώρηση. [4]

Η κατάσταση όμως είναι διαφορετική για αγκυρωμένους υπεραγωγούς τύπου II. Η κατακόρυφη μαγνητική έλξη μπορεί να είναι ελκτική ή απωστική, ανάλογα με το πρόσημο της μαγνήτισης. Έτσι, ένας υπεραγωγός μπορεί να αναρτηθεί αιωρούμενος κάτω από έναν μαγνήτη, εάν το γινόμενο της βαθμίδας του πεδίου επί την θετική μαγνήτιση του υπεραγωγού δώσει μαγνητική δύναμη με ικανή έλξη για να εξισορροπήσει την βαρυτική έλξη. Τότε ο υπεραγωγός αναρτάται μέσα στη βαθμίδα του μαγνητικού πεδίου. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο ισχυρής αιώρησης-ανάρτησης και οφείλεται στην παγίδευση της μαγνητικής ροής και τη θετική μαγνήτιση που αποκτά το υπεραγωγίμο υλικό. Είναι φαινόμενο διαφορετικό από την αιώρηση λόγω του φαινομένου Meissner και η έλξη και σύζευξη είναι πολύ ισχυρή.

Για να γίνει πιο κατανοητό το φαινόμενο της ανάρτησης των υπεραγωγών τύπου II με προσμίξεις, ας μελετήσουμε το παρακάτω παράδειγμα. Σε δείγματα του θερμού υπεραγωγού υτρίου – βαρίου – οξειδίου του χαλκού με προσμίξεις οξειδίου του αργύρου και όχι μόνο, έχουν παρατηρηθεί έντονα τα φαινόμενα της αγκύρωσης των φλαξονίων. Τα υλικά αυτού του είδους έχουν τη μαγνητική συμπεριφορά που φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, η ανάρτηση αντιστοιχεί στο σημείο d. Τα μέρη de και df της καμπύλης περιγράφουν την περίπτωση κατά την οποία ο υπεραγωγός διαταράσσεται έτσι ώστε να πλησιάζει ή να απομακρύνεται, αντίστοιχα από τον μόνιμο μαγνήτη. Για να κατανοηθεί πλήρως το φαινόμενο της ανάρτησης θα ακολουθηθεί το πείραμα που σχηματικά απεικονίζεται παρακάτω. Αρχικά, πλησιάζουμε τον μόνιμο μαγνήτη στον υπεραγωγό που βρίσκεται βυθισμένος σε λουτρό υγρού αζώτου. Θεωρείται ότι το πρόβλημα έχει κυλινδρική συμμετρία και έτσι λαμβάνουμε υπ' όψιν μόνο δυνάμεις κατά τη διεύθυνση z. Ο υπεραγωγός απωθείται από τον μόνιμο μαγνήτη, έχουμε δηλαδή την περίπτωση που αντιστοιχεί στην αρνητική αρχική μαγνήτιση (διαμαγνήτιση) του υλικού. Η βαρύτητα και η μαγνητική δύναμη ωθούν τον υπεραγωγό προς τα κάτω, ο οποίος σταματά στον

πυθμένα του δοχείου. Καθώς όμως κατεβάζουμε περαιτέρω τον μαγνήτη, η απωστική δύναμη αυξάνεται επειδή ο υπεραγωγός γίνεται ολοένα και πιο διαμαγνητικός. Τότε, απομακρύνοντας τον μόνιμο μαγνήτη από τον υπεραγωγό, ελαττώνεται το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που επιβάλλεται στον υπεραγωγό με αποτέλεσμα την παγίδευση μέρους της μαγνητικής ροής μέσα στον υπεραγωγό, κάτι που προκαλεί θετική μαγνήτιση (επάνω μέρος του βρόχου του προηγούμενου διαγράμματος). Η θετική αυτή μαγνήτιση προκαλεί την έλξη του υπεραγωγού από τον μόνιμο μαγνήτη και σε απόσταση z_0 , όταν η έλξη αυτή είναι ικανή αρκετά ώστε να υπερνικήσει τη δύναμη της βαρύτητας, τότε ο υπεραγωγός υψώνεται έξω από το υγρό άζωτο και αιωρείται αναρτημένος κάτω από τον μόνιμο μαγνήτη για όσο χρόνο παραμένει σε υπεραγώγιμη κατάσταση, ωστόσο δηλαδή θερμανθεί σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης. Στα δύο τελευταία σκίτσα e και f έχουμε την διατάραξη του υπεραγωγού από την θέση ισορροπίας του. Αυτό οδηγεί στην μείωση ή την αύξηση της θετικής μαγνήτισης αντίστοιχα και άρα την επαναφορά του υπεραγωγού στην απόσταση ισορροπίας του από τον μόνιμο μαγνήτη. [4]



Σχηματική παράσταση των απαραίτητων βημάτων, έτσι ώστε να παρατηρήσουμε το φαινόμενο της ισχυρής αιώρησης-ανάρτησης. (a) Κατεβάζουμε τον μόνιμο μαγνήτη και έχουμε αρνητική μαγνήτιση, (b) κατεβάζουμε ακόμη περισσότερο τον μόνιμο μαγνήτη και έχουμε μεγαλύτερη άπωση πάνω στον υπεραγωγό, (c) ανεβάζουμε τον μόνιμο μαγνήτη προς τα επάνω, οπότε έχουμε αντιστροφή της μαγνήτισης και έλξη του μαγνήτη (d) ανάρτηση του υπεραγωγού σε απόσταση z_0 κάτω από τον μαγνήτη. Στο σημείο αυτό η βαρύτητα εξισορροπείται από την προς τα πάνω μαγνητική έλξη (e) ο υπεραγωγός διαταράσσεται έτσι ώστε να πλησιάσει τον μόνιμο μαγνήτη με αποτέλεσμα την μείωση της θετικής μαγνήτισης (f) ο υπεραγωγός διαταράσσεται έτσι ώστε να απομακρυνθεί από τον μόνιμο μαγνήτη με αποτέλεσμα να αυξηθεί η θετική μαγνήτιση. Στο σχήμα αυτό το S συμβολίζει τον νότιο πόλο του μαγνήτη.

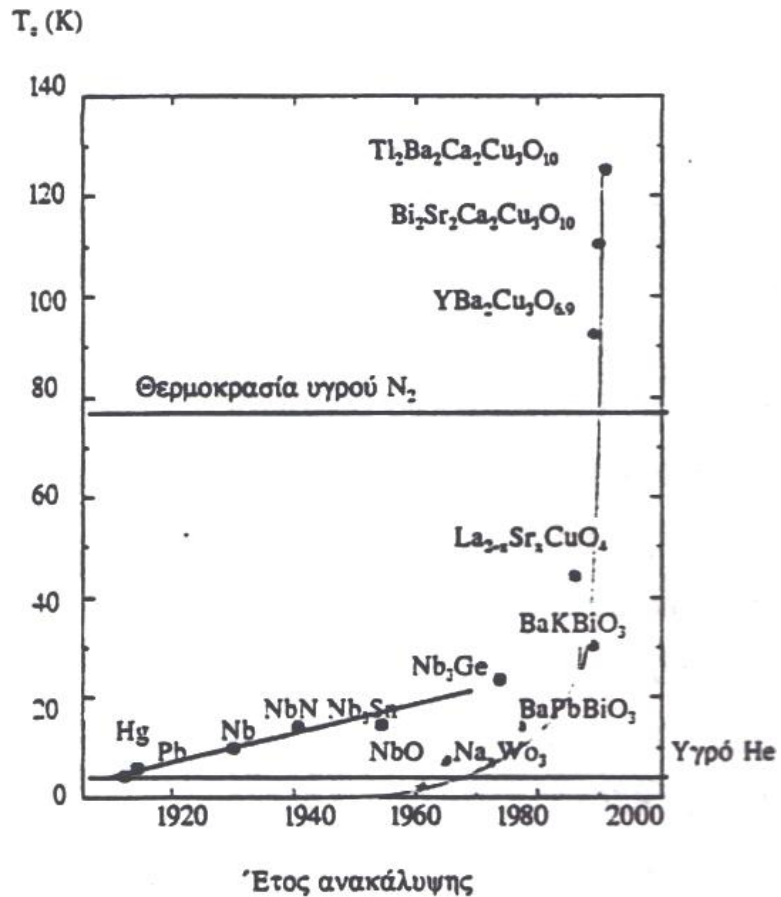
Αν δηλαδή μετακινήσουμε τον μαγνήτη προς τον υπεραγωγό, αυξάνουμε το μαγνητικό πεδίο που δρα σε αυτόν και εφόσον η μαγνητική ροή παραμένει σταθερή, τα υπεραγωγίμα ρεύματα μειώνονται, οπότε η θετική μαγνήτιση μειώνεται και η έλξη ελαττώνεται. Τότε η βαρύτητα έλκει τον υπεραγωγό και τον επαναφέρει στην αρχική απόσταση ισορροπίας z_0 όπου είναι και το σημείο ανάρτησης. Τα αντίθετα συμβαίνουν στην περίπτωση απομάκρυνσης του μαγνήτη από τον υπεραγωγό. Βλέπουμε λοιπόν ότι, κατά κάποιον τρόπο, ο υπεραγωγός λειτουργεί σαν σερβομηχανισμός ο οποίος ελέγχει τη μαγνήτιση, αυξάνοντάς την ή μειώνοντάς την έτσι ώστε να επιστρέφει στο αρχικό σημείο ανάρτησης.

Η ύπαρξη πολλών σημείων ανάρτησης οφείλεται στη μη αναστρεψιμότητα και στην υστέρηση της μαγνήτισης. Η μόνη συνθήκη για ανάρτηση (ή αιώρηση) είναι ότι η προς τα πάνω δύναμη πρέπει να εξισορροπεί την προς τα κάτω δύναμη της βαρύτητας. Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι η ανάρτηση του υπεραγωγού σε μια καθορισμένη απόσταση από τον μαγνήτη δεν εξαρτάται από το βαρυτικό πεδίο. Στη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, εάν αναστρέψουμε την κατεύθυνση του μαγνήτη και εάν η βαρύτητα είναι μηδενική, η ανάρτηση θα συμβεί στο σημείο όπου η μαγνήτιση $M=0$. Στο σημείο αυτό η συνολική δύναμη πάνω στον αγωγό είναι μηδέν. [4]

2.4.13 Υπεραγωγοί υψηλών κρίσιμων θερμοκρασιών (high T_C)

Η εξέλιξη του θέματος της υπεραγωγιμότητας, από την άποψη των εφαρμογών της σε βιομηχανικό επίπεδο, έμεινε στάσιμη μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '80. Μέχρι τότε, είχε παρατηρηθεί ότι πάνω από είκοσι στοιχεία παρουσίαζαν την ιδιότητα της υπεραγωγιμότητας σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ των 0,35K (Hf) και των 9,25K (Nb). Υψηλότερες κρίσιμες θερμοκρασίες παρουσίαζαν υπεραγωγίμα κράματα όπως το Nb_3Sn και το $NbTi$, με υψηλότερη παρατηρούμενη αυτή του Nb_3Ge , η οποία έφτανε τους 23,2K. Παρά όμως τις αμέτρητες εφαρμογές που θα μπορούσαν να βρουν υλικά με υπεραγωγίμες ιδιότητες, η βιομηχανική παραγκώνιση επήλθε λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας μετάβασης του υλικού σε υπεραγωγίμη κατάσταση, συνθήκες οι οποίες είναι αδύνατον να σταθούν σε βιομηχανικό επίπεδο.

Το ενδιαφέρον όμως της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας ξαναστράφηκε στους υπεραγωγούς στα μέσα της δεκαετίας του '80, όπου οι Bednorz και Muller ανακάλυψαν στα εργαστήρια της IBM στην Ελβετία, έναν νέο υπεραγωγό κεραμικής φύσεως, τον υπεραγωγό $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) με κρίσιμη θερμοκρασία τους 35K. Η νέα αυτή ανακάλυψη για την φύση



των υπεραγωγών είχε σαν αποτέλεσμα την απονομή του βραβείου

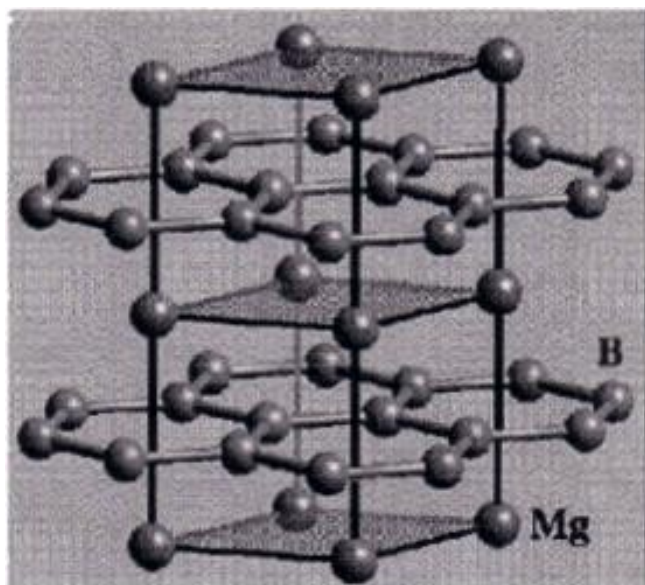
Διάγραμμα ανακάλυψης της υψηλότερης κρίσιμης θερμοκρασίας συναρτήσει της χρονολογίας.

Nobel του 1987 στους εμπνευστές της και έφερε την επανάσταση στην έρευνα των υπεραγωγών, κάτι που είχε άμεσο αντίκτυπο την ανακάλυψη μέσα σε λίγους μήνες ενώσεων με κρίσιμη θερμοκρασία άνω των 77K (θερμοκρασία υγρού N_2). Οι ενώσεις αυτές ονομάστηκαν υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών και ο χημικός τους τύπος, καθώς και η κρίσιμη θερμοκρασία και η χρονολογία ανακάλυψής τους φαίνονται στην παραπάνω εικόνα. [4]

2.4.14 Ένας νέος υπεραγωγός: Το διβωρίδιο του μαγνησίου MgB_2

Στις 10 Ιανουαρίου του 2001, ανακαλύφθηκε σε ένα υλικό, το διβωρίδιο του μαγνησίου (MgB_2), γνωστό από την δεκαετία του 50, το γεγονός ότι παρουσιάζει υπεραγωγίμες ιδιότητες με κρίσιμη θερμοκρασία $T_c = 39^{\circ}\text{K}$. Η θερμοκρασία μετάπτωσης του υλικού σε υπεραγωγίμη κατάσταση είναι ασυνήθιστα υψηλή για την

απλή δομή που έχει το διβορίδιο του μαγνησίου, καθώς έχει σχεδόν την διπλάσια κρίσιμη θερμοκρασία από άλλες απλές ενδομεταλλικές ενώσεις με υπεραγώγιμες ιδιότητες, γεγονός που προσέλκυσε τεράστιο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία που παρουσιάζει το MgB_2 έως και υπερβαίνει τα όρια τα οποία προβλέπει η γενικώς πλέον αποδεκτή θεωρία BCS.



Η απλή εξαγωνική δομή του διβοριδίου του μαγνησίου.

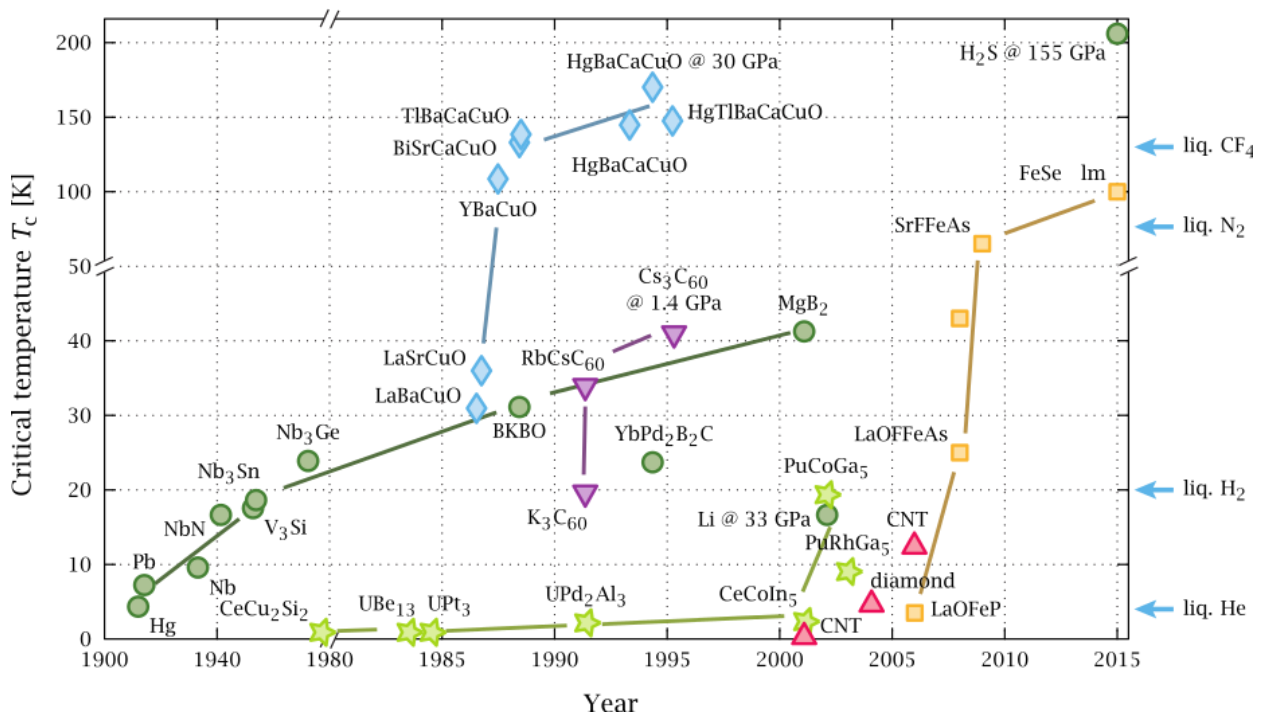
όμοιες με αυτές του γραφίτη, στις οποίες παρεμβάλλονται εξαγωνικά στρώματα ατόμων του μαγνησίου. Παράλληλα, εν αντιθέσει με άλλους υπεραγωγούς, δεν υπάρχουν επιπλοκές ως αποτέλεσμα των d- ή f- ηλεκτρονίων, ούτε περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας, αλλά ούτε και μεταβάσεις των δομικών φάσεων του υλικού.

Όλες αυτές οι ευνοϊκές ιδιότητες του διβοριδίου του μαγνησίου θέτουν το υλικό αυτό ως ένα ιδανικό σύστημα ώστε να δοκιμαστούν σε αυτό διάφορες θεωρίες της υπεραγωγιμότητας από τις πρώτης αποδοχής εξισώσεις. Επίσης είναι θεμελιώδης η κατανόηση του πως η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης του υλικού σε υπεραγώγιμη κατάσταση είναι τόσο υψηλή σε σχέση με τα άλλα παρεμφερή σε απλότητα συστήματα.

Επίσης, το υλικό αυτό φτιάχνεται από πολύ ελαφριά και φθηνά στοιχεία και το σχηματιζόμενο διβορίδιο του μαγνησίου έχει πολύ καλές μεταλλικές ιδιότητες, όπου δηλαδή δεν παρουσιάζει υψηλή αντίσταση επαφής με μεταλλικά στοιχεία,

Παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί μελέτες για υπεραγωγούς με κρίσιμες θερμοκρασίες έως και 138K, το διβορίδιο του μαγνησίου προσέλκυσε πάνω του πολλαπλάσιο ερευνητικό ενδιαφέρον και ένας σημαντικός λόγος γι' αυτό είναι η απλότητά του. Έχει εξαγωνική δομή τύπου AlB_2 , όπως φαίνεται και στο σχήμα δίπλα, όπου τα άτομα του βορίου σχηματίζουν επιφάνειες

εξουδετερώνοντας έτσι το πρόβλημα των ασθενών επαφών που έχουν πολλές ενώσεις. Παράλληλα, η αγώγιμη ηλεκτρονική πυκνότητα και η αγωγιμότητά του στην κανονική κατάσταση είναι μία με δύο τάξεις μαγνήτισης υψηλότερες για το MgB_2 απ' ό τι των υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στα καλώδια. Αυτές οι ιδιότητες σε συνδυασμό με το μικρό κόστος, το μικρό βάρος και την σχετική ευκολία στην σύνθεσή του και στην δημιουργία του σε μορφή καλωδίων και λεπτών υμενίων, κάνουν το MgB_2 ελκυστικό για πολλές εφαρμογές. [4]



Χρονοδιάγραμμα της υπεραγωγιμότητας από το 1900 έως το 2015.

2.5 Μελλοντικές προοπτικές και εφαρμογές

2.5.1 Σύντομη επισκόπηση

Πρέπει να τονιστεί ότι εφαρμογές της υπεραγωγιμότητας υπήρχαν και πριν από το έτος σταθμό 1987. Υπεραγωγίμα υλικά, όπως το κράμα Νιοβίου-Τιτανίου και η ένωση Νιοβίου-Κασσιτέρου, παράγονται εμπορικά εδώ και πολλά χρόνια με τον τόνο. Για παράδειγμα η παγκόσμια αγορά υπεραγωγίων μαγνητών για αξονικούς τομογράφους μαγνητικού συντονισμού ανερχόταν το 1984 στα 110 εκατομμύρια δολάρια ανά έτος. Βέβαια η ανακάλυψη υπεραγωγών που μπορούν να λειτουργήσουν με υγρό άζωτο (πάνω από 77 ° K) ανοίγει προοπτικές τεράστιας διεύρυνσης των εφαρμογών που ήδη υφίστανται και εμφάνιση νέων. [3]

Τις εφαρμογές μπορούμε να τις διακρίνουμε σε εγκαταστάσεις μεγάλου μεγέθους, κυρίως ενεργειακές, και σε διατάξεις μικροκυκλωμάτων. Οι ενεργειακές εφαρμογές της υπεραγωγιμότητας, βασισμένες στους προ του 1987 υπεραγωγούς, ήταν πολύ περιορισμένες λόγω της τεχνικής περιπλοκότητας και του υψηλού κόστους της ψύξης σε θερμοκρασίες υγρού Ηλίου. Οι δυνατότητες όμως για τα επόμενα χρόνια είναι μεγάλες, γιατί ήδη έχει ανοίξει ο δρόμος ψύξης με υγρό Άζωτο και γιατί η σημερινή ενεργειακή κατανάλωση οδηγεί σε αδιέξοδα όχι μόνο λόγω της προοπτικής εξαντλήσεως του πετρελαίου, αλλά κυρίως λόγω περιβαλλοντικών προβλημάτων. Τα τελευταία δεν είναι μόνο τοπικά, όπως η ρύπανση των μεγαλουπόλεων από τα προϊόντα της καύσεως πετρελαίου, κάρβουνου και φυσικού αερίου, ή η όξινη βροχή, αλλά και καθολικά για όλο τον πλανήτη μας, όπως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας της Γης και οι επακόλουθες σοβαρότατες κλιματολογικές συνέπειες, λόγω συσσώρευσης διοξειδίου του Άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Το πρόβλημα του διοξειδίου του Άνθρακα ανησυχεί σοβαρά τις κυβερνήσεις των προηγμένων χωρών.

Τι μπορεί να προσφέρει η υπεραγωγιμότητα στο ενεργειακό πρόβλημα; Η πρώτη σκέψη σχετίζεται με το θέμα της μεταφοράς της ηλεκτρικής ενέργειας. Κάθε στιγμή ένα μεγάλο ποσό ενέργειας πάει χαμένο ζεσταίνοντας άσκοπα, αλλά αναπόφευκτα, τα καλώδια που μεταφέρουν την ηλεκτρική ενέργεια από τον τόπο της παραγωγής στον τόπο της κατανάλωσης. Η εγκατάσταση υπεραγωγίων γραμμών μεταφοράς μπορεί να μειώσει δραστικά αυτήν την απώλεια. Αν γινόταν αντικατάσταση των σημερινών χάλκινων καλωδίων με υπεραγωγίμους αγωγούς, αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα τεράστια οικονομία, αφού δε θα υπήρχε απώλεια ενέργειας κατά τη μεταφορά ούτε η ανάγκη μετασχηματισμού του ηλεκτρισμού σε ρεύμα υψηλότερης τάσης. Έχει υπολογιστεί ότι 115 κιλά ψυχόμενου υπεραγωγού είναι αρκετά για την αντικατάσταση 9 τόνων χάλκινου καλωδίου. Όσο όμως απαιτείται υγρό Ήλιο ως ψυκτικό μέσο, το κόστος και η τεχνολογική περιπλοκότητα είναι τέτοια που μόνο για υπεραγωγίμες γραμμές ειδικών χρήσεων μπορεί να συζητάει κανείς. Η ύπαρξη των νέων κεραμικών υπεραγωγών έχει αυξήσει κάπως τη χρήση υπεραγωγίων καλωδίων, χωρίς όμως να αλλάξει σημαντικά την κατάσταση, δεδομένης της μεγάλης τεχνολογικής δυσκολίας κατασκευής συρμάτων από εύθραυστα κεραμικά υλικά και φυσικά της ανάγκης ψύξης σε θερμοκρασίες υγρού Αζώτου. Πάντως υπεραγωγίμα σύρματα και ταινίες που εμπεριέχουν υπεραγωγούς υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας (κυρίως Bi2212 και Bi2223) παράγονται εμπορικά από αρκετές εταιρίες διεθνώς. Τα σύρματα αυτά και οι ταινίες χρησιμοποιούνται σε μαγνήτες μεγάλης εντάσεως, σε ηλεκτρικές γεννήτριες και κινητήρες και για την κατασκευή υπεραγωγίων καλωδίων μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας μεγάλης ισχύος σε μικρές αποστάσεις μέσα σε

σταθμούς ή υποσταθμούς παραγωγής και διανομής ηλεκτρικής ενέργειας. Υπεραγωγία καλώδια από Bi2212 ή Bi2223 θα αντικαταστήσουν σε ορισμένες περιπτώσεις υπόγεια καλώδια Χαλκού για να επιτευχθεί πιο αποτελεσματική αξιοποίηση του χώρου των υπόγειων καναλιών. [3]

Η άλλη ενεργειακή χρήση της υπεραγωγιμότητας είναι στις ηλεκτρογεννήτριες και τους ηλεκτρικούς κινητήρες. Οι μηχανές αυτές περιέχουν πάντα έναν ηλεκτρομαγνήτη. Στις συνήθεις κατασκευές ο ηλεκτρομαγνήτης αποτελείται από χάλκινο σύρμα τυλιγμένο γύρω από έναν σιδερένιο κορμό. Το ρεύμα που περνάει από το χάλκινο σύρμα δημιουργεί το απαραίτητο μαγνητικό πεδίο, το οποίο ενισχύεται λόγω της παρουσίας του σιδήρου. Αντί του χάλκινου σύρματος, μπορεί να χρησιμοποιήσει κανείς υπεραγωγίμο σύρμα το οποίο θα πρέπει φυσικά να διατηρείται υπό ψύξη, από το οποίο μπορεί να περάσει πάρα πολύ μεγάλο ρεύμα, χωρίς απώλειες και να φτιάξει έτσι ισχυρότατους ηλεκτρομαγνήτες, χωρίς την ανάγκη παρουσίας του σιδερένιου κορμού. Τα προσόντα του υπεραγωγίμου ηλεκτρομαγνήτη είναι το ισχυρό πεδίο, οι μικρές απώλειες, το μικρό βάρος και ο μικρός όγκος. Το μειονέκτημα είναι φυσικά η ανάγκη ψυκτικού μηχανισμού. Ήδη χρησιμοποιώντας τους παλιούς υπεραγωγούς και υγρό Ήλιο ως ψυκτικό μέσο, έχουν κατασκευαστεί και μεγάλες υπεραγωγίμες γεννήτριες και κινητήρες ειδικών χρήσεων. Ο αριθμός τους όμως είναι εξαιρετικά περιορισμένος. Με τους καινούργιους όμως υπεραγωγούς ανοίγονται νέες προοπτικές ευρείας χρήσεως και στο πεδίο αυτό.

Η τεχνολογία των νέων υπεραγωγών έχει διεισδύσει και σε εταιρίες παραγωγής και διανομής ηλεκτρικής ενέργειας. Υπεραγωγίμες γεννήτριες και κινητήρες χρησιμοποιούνται ως φορτία τύπου πυκνωτή για να ρυθμίζουν την τάση. Κατασκευάζονται επίσης υπεραγωγία συστήματα για αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας προκειμένου να ενισχυθεί η ευστάθεια του δικτύου (SMES). Τέλος, υπεραγωγία στοιχεία χρησιμοποιούνται για την προστασία του δικτύου από μεγάλες εξάρσεις ρεύματος (fault current limiters). Τα στοιχεία αυτά μετατρέπονται μέσα σε χιλιοστά του δευτερολέπτου από την υπεραγωγίμη στην κανονική κατάσταση, παρεμβάλλοντας έτσι μια μεγάλη αντίσταση στο κύκλωμα, που περιορίζει υπερβολικές τιμές του ρεύματος.

Μια άλλη χρήση των υπεραγωγίμων μαγνητών, που ίσως αποδειχθεί μακροχρόνια η πιο σπουδαία, είναι στο θέμα της πυρηνικής σύντηξης. Υπάρχουν 2 τρόποι εκμετάλλευσης της πυρηνικής ενέργειας. Ο ένας, η σχάση, βασίζεται στη διάσπαση σε δύο περίπου ίσα κομμάτια, μεγάλων πυρήνων, όπως του Ουρανίου 235 ή του Πλουτωνίου 239. Η μέθοδος αυτή είναι ήδη σε εμπορική χρήση με τους πυρηνικούς αντιδραστήρες εδώ και πολλά χρόνια και παράγει σημαντικό ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας (στη Γαλλία το ποσοστό αυτό είναι γύρω στο 75%). Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι τα ραδιενεργά κατάλοιπα και ο κίνδυνος να βρεθούν σε λάθος χέρια κάποιες ποσότητες Πλουτωνίου. Ο άλλος τρόπος εκμετάλλευσης της πυρηνικής ενέργειας είναι η λεγόμενη σύντηξη, όπου πολύ μικροί πυρήνες (του Υδρογόνου και των ισοτόπων του) ενώνονται παράγοντας πυρήνες Ηλίου και αποδεσμεύοντας τεράστια ποσά ενέργειας. Η μέθοδος αυτή αποτελεί τη βάση των θερμοπυρηνικών όπλων (βόμβες Υδρογόνου). Το να γίνει όμως η πυρηνική σύντηξη με ελεγχόμενο τρόπο, ώστε να χρησιμοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς, είναι ένα δυσκολότατο επιστημονικό και τεχνολογικό πρόβλημα, που δεν έχει ακόμη λυθεί παρά όλες τις εντατικές προσπάθειες σε πολλές χώρες του κόσμου. Υπολογίζεται ότι η επίλυση όλων των συναφών τεχνολογικών προβλημάτων και η

εμπορική χρήση της μεθόδου θα απαιτήσει μερικές δεκαετίες ακόμη. Όταν όμως επιτευχθεί, θα αποτελέσει μια οριστική λύση του ενεργειακού προβλήματος, μια και οι πρώτες ύλες, βαρύ ύδωρ και Λίθιο, είναι πρακτικά ανεξάντλητες και το κύριο κατάλοιπο είναι Ήλιο, δηλαδή ένα αέριο μη ραδιενεργό και χημικά αδρανές. Για να επιτευχθεί όμως η σύντηξη, χρειάζονται ισχυρότατα μαγνητικά πεδία, που θα πρέπει να παραχθούν από υπεραγωγίσιμους μαγνήτες, γιατί αν χρησιμοποιηθούν συνήθεις μαγνήτες η απώλεια ενέργειας σε αυτούς θα ξεπεράσει την ολική παραγωγή. [3]

Με τους νέους υπεραγωγούς διαφαίνεται επίσης μια ακόμη μελλοντική χρήση, που μέχρι πρόσφατα εθεωρείτο αδύνατη. Οι νέοι υπεραγωγοί παραμένουν στην υπεραγωγίσιμη κατάσταση, ακόμη και αν υπάρχουν μαγνητικά πεδία εκατομμυρίων Γκάους. Όμως κάθε λίτρο του χώρου, όπου υπάρχουν τέτοια τεράστια πεδία, περιέχει τόση μαγνητική ενέργεια όση χημική ενέργεια έχει κάθε λίτρο βενζίνης. Επομένως υπάρχει η προοπτική, στα μελλοντικά αυτοκίνητα μας, αντί να γεμίζουμε το ρεζερβουάρ με τη βενζίνη που θα κάψει ο βενζινοκινητήρας τους, να φορτίζουμε με ηλεκτρικό ρεύμα ένα υπεραγωγίσιμο σωληνοειδές (ίσου όγκου με το ρεζερβουάρ) και να αποθηκεύουμε έτσι μαγνητική ενέργεια, που στη συνέχεια θα τη χρησιμοποιεί ο ηλεκτρικός κινητήρας του αυτοκινήτου, για να το κινήσει για εκατοντάδες χιλιόμετρα. Μια τέτοια τεχνολογία κινήσεως οχημάτων θα έχει τεράστια περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα.

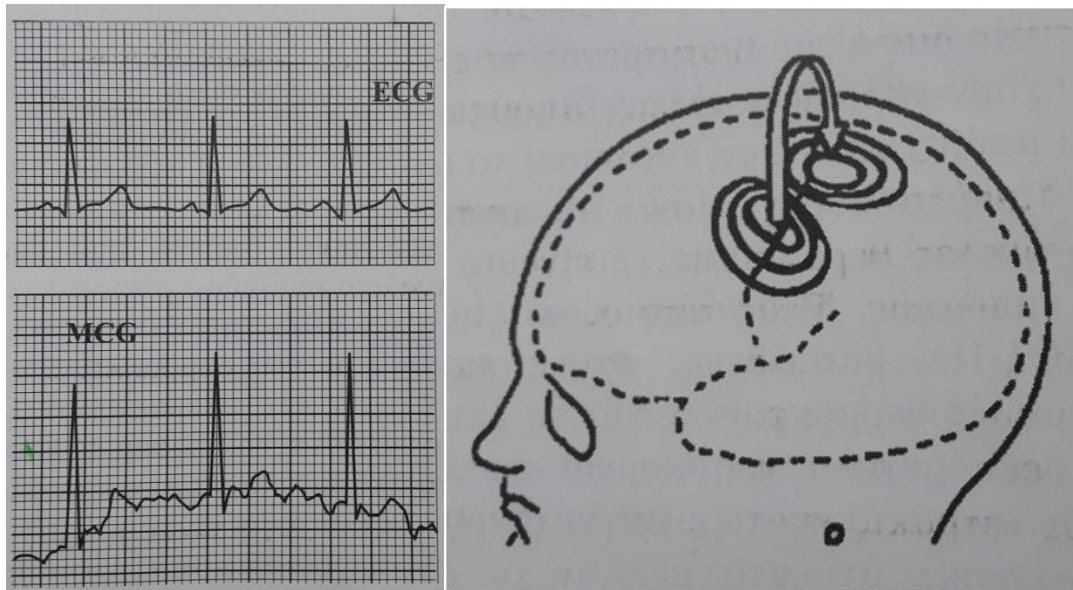
Η υπεραγωγιμότητα όμως ίσως εμφανιστεί πολύ πιο γρήγορα στις μαζικές μεταφορές. Πράγματι, εδώ και αρκετά χρόνια είναι υπό ανάπτυξη τρένα μεγάλης ταχύτητας (μεγαλύτερης από 300 km/h), τα οποία θα πετάνε κυριολεκτικά μερικούς πόντους πάνω από τη ράγα-οδηγό χωρίς να ακουμπούν σε αυτήν. Ακριβώς επειδή δεν θα ακουμπούν στη ράγα, είναι δυνατό να αναπτύξουν τόσο μεγάλες ταχύτητες χωρίς να εμφανιστούν αξεπέραστα μηχανικά προβλήματα. Αυτό που θα τα συγκρατεί στον αέρα είναι οι μαγνητικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ της ράγας-οδηγού και ισχυρών ηλεκτρομαγνητών, που θα είναι ενσωματωμένοι στο τρένο. Οι ηλεκτρομαγνήτες αυτοί συμφέρει συνήθως να είναι υπεραγωγίσιμοι. Η τεχνολογία αυτή ονομάζεται τεχνολογία μαγνητικής ανάρτησης (magnetic levitation, MAGLEV). Έχουν γίνει αρκετές δοκιμές των τρένων μαγνητικής ανάρτησης, ήδη από το 1975, τόσο στη Γερμανία όσο και ιδιαιτέρως στην Ιαπωνία. Το 1999 στην Ιαπωνία, ένα επανδρωμένο τρένο μαγνητικής ανάρτησης με τρία βαγόνια ανέπτυξε ταχύτητα 552km/h.

Η πιο εκτεταμένη χρήση των υπεραγωγίσιμων ηλεκτρομαγνητών γίνεται σήμερα στους μεγάλους επιταχυντές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της συμπεριφοράς των στοιχειωδών συστατικών της ύλης και στην Ιατρική για αξονικούς τομογράφους μαγνητικού συντονισμού. Οι τελευταίοι καλύπτουν το 76% της παγκόσμιας αγοράς για προϊόντα βασισμένα στην υπεραγωγιμότητα. Οι τομογράφοι αυτοί παρέχουν πληροφορίες όχι μόνο για τη σύσταση εσωτερικών ιστών, αλλά και για τη χημεία της ανθρώπινης φυσιολογίας, χωρίς να επέρχονται στον ασθενή και χωρίς να τον εκθέτουν σε ιοντίζουσες ακτινοβολίες. Για τη λειτουργία τους απαιτούν σχετικά μεγάλης διαμέτρου (1 μέτρο), ομοιόμορφο (δηλαδή χωρίς χωρικές μεταβολές), ισχυρό μαγνητικό πεδίο (10.000 με 20.000 Gauss), που συνήθως παράγεται από υπεραγωγίσιμους ηλεκτρομαγνήτες. Ήδη λειτουργούν σε όλο τον κόσμο χιλιάδες τομογράφοι μαγνητικού συντονισμού και οι περισσότεροι από αυτούς χρησιμοποιούν υπεραγωγίσιμους μαγνήτες βασισμένους σε τεχνολογία υγρού Ηλίου.

Οι εφαρμογές στην Ιατρική κάνουν χρήση του φαινομένου Josephson. Βασίζονται στις διατάξεις SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices-Υπεραγώγιμες κβαντικές συσκευές συμβολής), των οποίων η αρχή λειτουργίας παρουσιάστηκε στην θεωρία προηγουμένως. Η μεγάλη ευαισθησία των SQUID στο μαγνητικό πεδίο επιτρέπει μερικές μοναδικές ιατρικές εφαρμογές. Π.χ., έχουν γίνει μελέτες της πορείας που ακολουθούν τα σωματία κάρβουνου που εισπνέονται από ανθρακωρύχους. Υπάρχει μεγάλο ιατρικό ενδιαφέρον να βρει κανείς πόσο χρόνο παραμένουν στους πνεύμονες και τι επηρεάζει την ταχύτερη αποβολή τους. Η παρουσία των σωματίων του κάρβουνου στους πνεύμονες διαπιστώνεται από τη μεταβολή του μαγνητικού πεδίου, που προκαλούν, λόγω της διαφορετικής μαγνητικής διαπερατότητας του άνθρακα. Οι ελάχιστες αυτές μεταβολές του μαγνητικού πεδίου ανιχνεύονται με χρήση SQUID. Η ίδια αρχή επιτρέπει τον προσδιορισμό αυξομειώσεων στον όγκο της καρδιάς, μια και η καρδιά έχει διαφορετική μαγνητική διαπερατότητα από τους περιβάλλοντες σε αυτήν ιστούς. [3]

Μια πραγματικά σημαντική δυνατότητα που προσφέρουν τα SQUID είναι η ανάπτυξη μαγνητοκαρδιογραφήματων και μαγνητοεγκεφαλογραφήματων αντίστοιχων με τα ηλεκτροκαρδιογραφήματα και ηλεκτροεγκεφαλογραφήματα. Στα μαγνητογραφήματα ελέγχεται η λειτουργία του αντίστοιχου ανθρώπινου οργάνου μετρώντας το μαγνητικό του πεδίο με ένα SQUID που τοποθετείται κοντά (χωρίς να ακουμπάει τον εξεταζόμενο) στο αντίστοιχο όργανο, καρδιά ή εγκέφαλο (τα νευρολογικά ρεύματα δημιουργούν μαγνητικά πεδία). Αντίθετα, στα ηλεκτρογραφήματα μετράται η ηλεκτρική τάση μεταξύ σημείων του δέρματος του εξεταζόμενου, που προκαλείται λόγω της βιολογικής δραστηριότητας της καρδιάς ή του εγκεφάλου. Τα μαγνητογραφήματα έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι των ηλεκτρογραφήματων, κυρίως ότι μπορεί κανείς να εντοπίσει το μέρος της καρδιάς που προκαλεί το μαγνητικό σήμα. Το κύριο μειονέκτημα των μαγνητογραφήματων προς το παρόν είναι η δυσκολία ιατρικής ερμηνείας τους λόγω ελλείψεως μακρόχρονης κλινικής εμπειρίας. Μια άλλη δυσκολία είναι, φυσικά, ότι οι σημερινές συσκευές SQUID, βασισμένες στους παλαιούς υπεραγωγούς, απαιτούν εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες για τη λειτουργία τους. Πάντως είναι πολύ πιθανό στο μέλλον οι συσκευές SQUID να αποτελέσουν ένα διαδεδομένο διαγνωστικό εργαλείο στην ιατρική.

Η μεγάλη ευαισθησία των SQUID, η οποία μας επιτρέπει τη μέτρηση του μαγνητικού πεδίου που οφείλεται στη βιολογική δραστηριότητα του εγκεφάλου, ανοίγει τεράστιες δυνατότητες για βασικές έρευνες στη Φυσιολογία. Στο σχήμα φαίνεται η δημιουργία μαγνητικού πεδίου που οφείλεται σε τσίμπημα του μικρού δακτύλου του δεξιού χεριού του ατόμου, έπειτα από πάροδο 0,07 sec. Οι κύκλοι επί του κρανίου δηλώνουν την περιοχή που το μαγνητικό πεδίο είναι αισθητό. Βλέπουμε ότι η μέθοδος μας επιτρέπει τον ασφαλή πειραματικό προσδιορισμό των περιοχών του εγκεφάλου που επεξεργάζονται συγκεκριμένα νευρικά ερεθίσματα. Όταν στο πείραμα του σχήματος αντί του μικρού δακτύλου τσιμπήθηκε ο αντίχειρας, το μαγνητικό πεδίο εμφανίστηκε μετακινημένο κατά 2 cm. Πειράματα του τύπου αυτού, εκτός του ότι μας δίνουν τη δυνατότητα προσδιορισμού κέντρων του εγκεφάλου, μας επιτρέπουν επίσης να μελετήσουμε το χρόνο που παίρνει η τοπική επεξεργασία και διάδοση των νευρικών ερεθισμών μέχρι τον εγκέφαλο. [3]



Μαγνητοκαρδιογράφημα με χρήση SQUID Σχήμα- Μαγνητικό πεδίο, απόκριση στο τσίμπημα. σε σύγκριση με ηλεκτροκαρδιογράφημα. [3]

Η εφαρμογή του φαινομένου Josephson στην κατασκευή ηλεκτρονικών υπολογιστών, έγκειται στη χρήση επαφών Josephson για την κατασκευή ηλεκτρονικών υπολογιστών τόσο για κυκλώματα πράξεων όσο και για τη μνήμη. Το ένα στοιχείο του δυαδικού συστήματος στο οποίο βασίζονται οι υπολογιστές είναι είτε η απουσία κβάντων ροής σε βρόχους είτε η απουσία συνηθισμένου ρεύματος είτε κάποιο άλλο χαρακτηριστικό της υπεραγωγίμης κατάστασης. Το άλλο στοιχείο είναι είτε η κατάσταση ενός κβάντου ροής ή η παρουσία συνηθισμένου ρεύματος ή κάποια άλλη αλλαγή που οφείλεται στη μετάπτωση υπεραγωγίμης σε κανονική κατάσταση. Τα εργαστήρια IBM ξεκίνησαν ένα πειραματικό πρόγραμμα ανάπτυξης ηλεκτρονικών υπολογιστών βασισμένων στις υπεραγωγίμες επαφές (δηλαδή το φαινόμενο Josephson) ήδη από το 1965. Το 1983 το εγκατέλειψαν, ενόψει της προόδου της τεχνολογίας των ημιαγωγών. Τα τελευταία χρόνια έχουν επινοηθεί πολύ έξυπνες κυκλωματικές διατάξεις βασισμένες στις παραπάνω αρχές, που επιτελούν συγκεκριμένες αλγεβρικές πράξεις, αποθηκεύουν και ανακαλούν πληροφορίες, κ.λπ. Το μεγάλο πλεονέκτημα των κυκλωμάτων Josephson και άλλων υπεραγωγίμων διατάξεων που ίσως να αντισταθμίζει το κόστος λειτουργίας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, είναι ο συνδυασμός μεγάλης ταχύτητας και μικρών απωλειών. Ένας τέτοιος συνδυασμός μικρού χρόνου καθυστέρησης και μικρής καταναλώσεως ισχύος επιτρέπει την κατασκευή υπολογιστών μικρού όγκου, μεγάλης ταχύτητας και μεγάλης μνήμης. Έτσι οι υπεραγωγίμες διατάξεις είναι υποψήφιες για μελλοντικούς πολύ γρήγορους υπολογιστές, της τάξεως τετράκις εκατομμυρίων (10^{15}) πράξεων το δευτερόλεπτο. Άλλες τεχνολογίες (π.χ. κβαντικά τρανζίστορ ή μοριακοί επεξεργαστές) είναι επίσης υποψήφιες για τους υπολογιστές του μέλλοντος και είναι δύσκολο να προβλέψει κανείς το νικητή. [3]

Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται μια αναλυτική περιγραφή των πιο βασικών εφαρμογών των υπεραγωγών.

2.6 Εφαρμογές των Υπεραγωγών

2.6.1 Επαφές Josephson και SQUID - Το φαινόμενο Josephson

Μια εκδήλωση της κβαντικής φύσης των υπεραγωγών εμφανίστηκε με την ανακάλυψη του φαινομένου Josephson ή αλλιώς της “ασθενούς υπεραγωγιμότητας”, λόγω της σύζευξης δύο υπεραγωγών με έναν ασθενή δεσμό. Το 1962, ο Josephson μετά από πειράματα παρατήρησε ότι όταν υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα σε δύο υπεραγωγούς οι οποίοι χωρίζονται από έναν πολύ λεπτό μονωτή πάχους μόνο μερικών nm, τότε δημιουργείται μια ροή συζευγμένων ηλεκτρονίων διαμέσου του μονωτή χωρίς την εφαρμογή τάσης στα άκρα του. Το φαινόμενο αυτό δημιουργίας ρεύματος μηδενικής τάσης λέγεται φαινόμενο Josephson συνεχούς ρεύματος (DC) το οποίο είχε αρχικά προβλεφθεί θεωρητικά πριν από την πειραματική του επιβεβαίωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι το συνεχές αυτό ρεύμα I οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγος και είναι ανάλογο του ημιτόνου της διαφοράς φάσης Φ κατά μήκος του μονωτή με εύρος τιμών από $-I_c$ έως I_c όπως προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

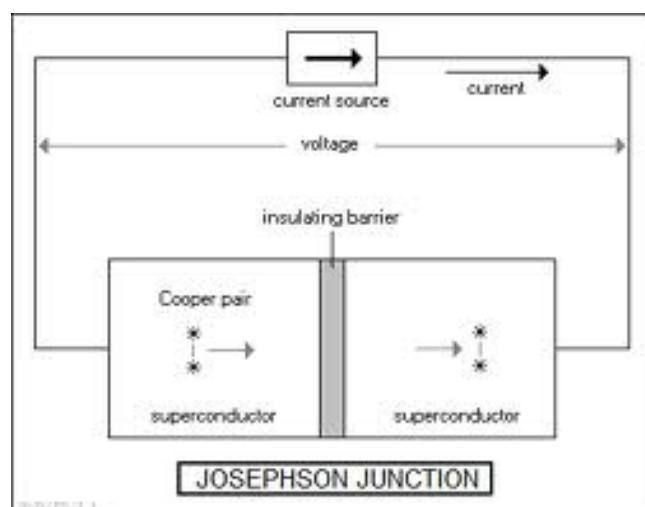
$$I(t) = I_c \sin[\Phi(t)]$$

όπου I_c η κρίσιμη ένταση ρεύματος του υπεραγωγού.

Ο Josephson μελέτησε επίσης και την περίπτωση εφαρμογής μιας σταθερής τάσης στα άκρα της σήραγγος, από όπου προκύπτει εναλλασσόμενο υπερρεύμα αυτή τη φορά το οποίο αλλάζει φορά με συχνότητα ω που εξαρτάται μόνο από την εφαρμοζόμενη τάση V_{DC} , το φορτίο του ηλεκτρονίου e και τη σταθερά Planck h :

$$\omega = \frac{2eV_{DC}}{h}$$

Το ρεύμα αυτό των ζευγών Cooper ονομάζεται φαινόμενο Josephson εναλλασσομένου ρεύματος (AC). Ένα παράδειγμα ασθενούς συνδέσμου Josephson φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. [7]



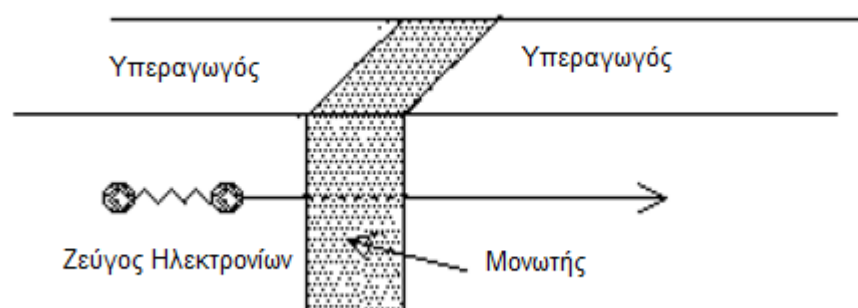
Το φαινόμενο Josephson.

Στην πραγματικότητα, το φαινόμενο Josephson υπάρχει όχι μόνο σε συνδέσεις τύπου σήραγγος αλλά και σε άλλα είδη ασθενών συνδέσεων, όπως για παράδειγμα στη περίπτωση που μια υπεραγώγιμη ράβδος κοπεί σε δύο κομμάτια και ενωθεί στη συνέχεια με έναν μονωτή το πάχος του οποίου θα είναι μεγάλο ώστε να χαθεί εντελώς η επαφή των δύο υπεραγώγιμων τμημάτων και κατά συνέπεια η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Μια άλλη περίπτωση είναι να γίνει η ένωση με ένα μονό στρώμα ξένων ατόμων ούτως ώστε να διατηρηθεί ισχυρός δεσμός μεταξύ των δύο τμημάτων και μια τρίτη περίπτωση περιλαμβάνει ένα στρώμα ενδιάμεσου πάχους τέτοιο που να δημιουργηθεί ένας ασθενής δεσμός μεταξύ των υπεραγώγιμων τμημάτων. Η τελευταία περίπτωση ονομάζεται ασθενής δεσμός και χρησιμοποιείται κατά κόρον σε μελέτες του φαινομένου Josephson.

Η ένωση Josephson όπως προείπαμε, είναι η ένωση δύο υπεραγωγών οι οποίοι ανάμεσά τους χωρίζονται από ένα λεπτό μονωτή με πάχος ορισμένων νανομέτρων. Λόγω του λεπτού πάχους του φράγματος, υπάρχει η πιθανότητα ένα ζεύγος Cooper να διασχίσει την ένωση λόγω του φαινομένου σήραγγας (tunneling). Για μικρά μήκη, μικρότερα του συνεκτικού μήκους και για ρεύματα μικρότερα του κρίσιμου ρεύματος I_c , το ρεύμα διαπερνά το φράγμα χωρίς πτώση τάσης. Για έναν υπεραγώγιμο βρόχο, ο οποίος διακόπτεται με μία ασθενή επαφή Josephson, η μαγνητική ροή δημιουργεί ένα ρεύμα στο βρόχο. Όταν το ρεύμα είναι κάτω από το κρίσιμο ρεύμα, ο βρόχος συμπεριφέρεται ως κανονικός υπεραγωγός. Οποιαδήποτε αλλαγή στην μαγνητική ροή προκαλεί ένα ρεύμα θωράκισης, το οποίο στην συνέχεια δημιουργεί ένα μικρό μαγνητικό πεδίο το οποίο τείνει να αντισταθμίσει την αλλαγή στην μαγνητική ροή.

Η επαφή βρίσκεται συνήθως μέσα σε ένα δοχείο Dewar και σε θερμοκρασία ίση περίπου με $4,2^\circ \text{K}$ και το περιβάλλον μέσο είναι υγρό λίθιο. Τα δοχεία Dewar είναι δοχεία στα οποία μπορούμε να διατηρήσουμε για μεγάλο διάστημα ένα υγρό σε σταθερή θερμοκρασία, υψηλότερη ή χαμηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ο αέρας μεταξύ των τοιχωμάτων έχει αφαιρεθεί για να αποφεύγεται η διαρροή θερμότητας λόγω θερμικής αγωγιμότητας και μεταφοράς. Επειδή οι κατοπτρικές επιφάνειες δεν εκπέμπουν θερμότητα, οι εσωτερικές επιφάνειες του δοχείου επαργυρώνονται καταλλήλως.

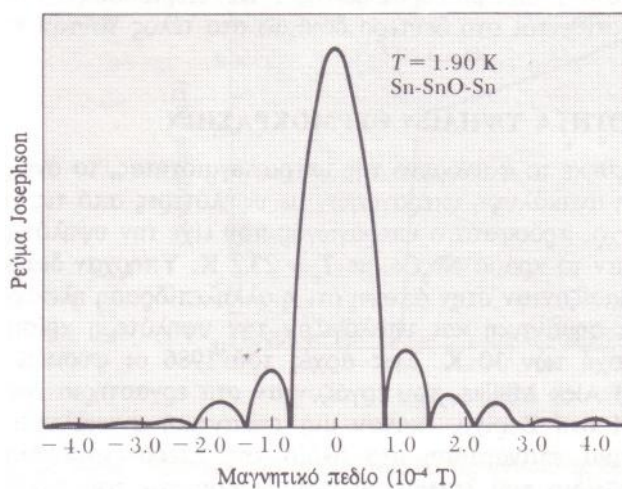


Φαινόμενο Josephson.

Τα μαγνητόμετρα SQUID χρησιμοποιούν το φαινόμενο Josephson για να μετρούν τις εξαιρετικά μικρές μεταβολές στην μαγνητική ροή.

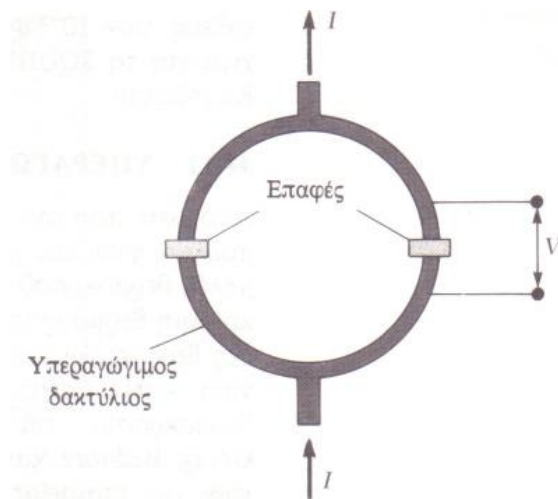
Από τις σημαντικότερες εφαρμογές των υπεραγωγών είναι η κβάντωση της μαγνητικής ροής μέσω του φαινομένου σήραγγας ή αλλιώς, το φαινόμενο Josephson. Γνωρίζουμε πως αν δύο μέταλλα χωρίζονται από ένα κομμάτι μονωτή, ο μονωτής αυτός παίζει τον ρόλο φράγματος δυναμικού και εμποδίζει τη διακίνηση των ηλεκτρονίων από το ένα μέταλλο στο άλλο. Εάν όμως το πάχος του μονωτή είναι πολύ μικρό, της τάξης των 2nm, τότε αυτό το πάχος του στρώματος επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να το διαπεράσουν εάν αναπτύξουμε μια διαφορά δυναμικού. [4]

Αν τώρα αντικαταστήσουμε τα μέταλλα με υπεραγωγούς που βρίσκονται κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία τους, τότε όχι μόνο μονήρη ηλεκτρόνια διαπερνούν τον μονωτή χάρη στο φαινόμενο σήραγγας, αλλά και ζεύγη Cooper χωρίς να υπάρχει ηλεκτρική αντίσταση και θα δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς να υπάρχει εξωτερική ηλεκτρική τάση. Επίσης, όταν εφαρμόσουμε στα άκρα της επαφής συνεχή τάση, τότε θα διαπεράσει την επαφή εναλλασσόμενο ρεύμα. Δηλαδή, η συνεχής τάση δημιουργεί εναλλασσόμενο ρεύμα σύμφωνα με τη σχέση $I = I_m \sin(\delta - 2\pi ft)$, όπου δ είναι μια σταθερά η οποία ισούται με τη φάση σε $t=0$ και f είναι η συχνότητα του ρεύματος που ισούται με $f = \frac{2eV}{h}$. Συνεχής τάση 1μV δημιουργεί ρεύμα συχνότητας 483,6MHz.



Το μέγιστο ρεύμα σήραγγας Josephson συναρτήσεϊ του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε επαφή Sn-SnO-Sn. Οι μηδενισμοί του ρεύματος είναι άμεσα συνδεδεμένοι με τον αριθμό των κβάντων μαγνητικής ροής τα οποία διαπερνούν την επαφή. [4]

Αν την παραπάνω διάταξη την τοποθετήσουμε σε μαγνητικό πεδίο, θα δούμε ότι το μέγιστο κρίσιμο ρεύμα της επαφής εξαρτάται από τη μαγνητική ροή η οποία διαρρέει την επαφή. Σύμφωνα με τον Josephson, το ρεύμα σήραγγας πρέπει να είναι περιοδική συνάρτηση των κβάντων της μαγνητικής ροής η οποία διαρρέει την επαφή. Εάν τώρα κατασκευάσουμε ένα υπεραγωγίμο κύκλωμα συνδέοντας δύο επαφές εν παραλλήλω, όπως φαίνεται παρακάτω, μπορούμε να παρατηρήσουμε φαινόμενα συμβολής. Το ολικό ρεύμα εξαρτάται περιοδικά από τη μαγνητική ροή η οποία διαρρέει τον δακτύλιο. Με τη χρησιμοποίηση του δακτυλίου αυξάνουμε την ευαισθησία μας στο όργανο, καθώς ο δακτύλιος έχει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με μία μόνον επαφή. Οι συσκευές αυτές λέγονται SQUID (Superconducting Quantum Interference Devise ~ Υπεραγωγίμες Συσκευές Κβαντικής Συμβολής) και είναι πολύ χρήσιμες για την ανίχνευση πολύ μικρών μαγνητικών πεδίων της τάξης του $10^{-14}T$. [4]



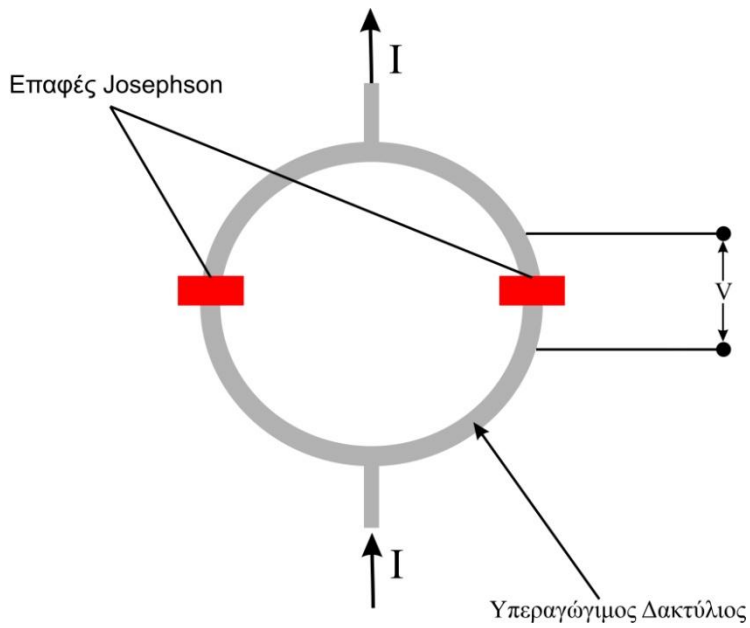
Σχηματικό διάγραμμα SQUID κατασκευασμένου με δύο επαφές Josephson συνδεδεμένες εν παραλλήλω. [4]

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, αν υποθέσουμε πως έχουμε δυο μέταλλα τα οποία χωρίζονται από ένα μονωτή τότε ο μονωτής αυτός εμποδίζει τη διακίνηση των ηλεκτρονίων από το ένα μέταλλο στο άλλο. Αν όμως ο μονωτής αυτός έχει πάχος της τάξης των 2nm τότε αν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού, ηλεκτρόνια τον διαπερνούν.

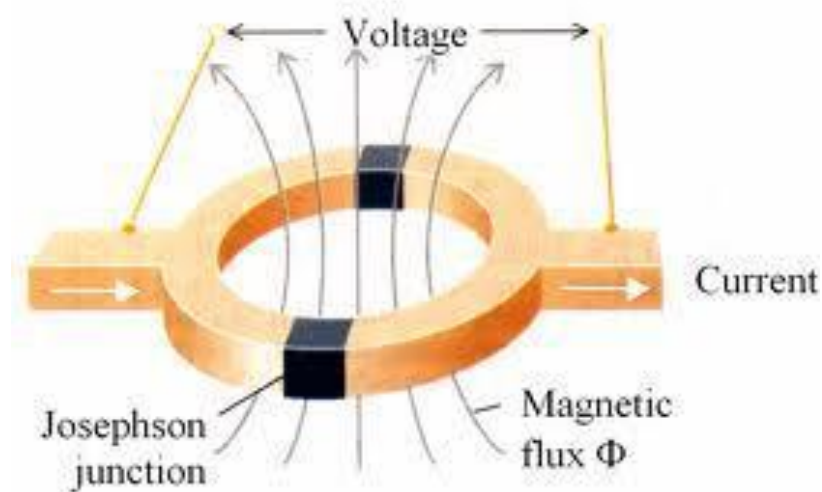
Αν τώρα στη θέση των μετάλλων τοποθετηθούν υπεραγωγοί σε θερμοκρασία χαμηλότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας τους και ήδη υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτούς, τότε ζεύγη Cooper διαπερνούν τον μονωτή χάρη στο φαινόμενο σήραγγας, χωρίς να υπάρχει ηλεκτρική αντίσταση και δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα χωρίς να υπάρχει εξωτερική ηλεκτρική τάση.

Αν στα άκρα της επαφής αυτής εφαρμόσουμε συνεχή τάση V , τότε την επαφή θα διαρρέυσει εναλλασσόμενο ρεύμα. Τοποθετώντας την επαφή σε μαγνητικό πεδίο, και σύμφωνα με τον Josephson, το ρεύμα σήραγγας πρέπει να είναι περιοδική συνάρτηση των κβάντων της μαγνητικής ροής η οποία διαρρέει την επαφή.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ένας υπεραγωγίμος δακτύλιος αποτελούμενος από δυο επαφές Josephson συνδεδεμένες εν παραλλήλω. Το ολικό ρεύμα εξαρτάται περιοδικά από τη μαγνητική ροή η οποία διαρρέει τον δακτύλιο. Με τη χρησιμοποίηση του δακτυλίου αυξάνουμε την ευαισθησία του οργάνου, καθώς ο δακτύλιος έχει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με μία μόνον επαφή. Αυτή είναι η αρχή λειτουργίας του SQUID (Superconducting Quantum Interference Device ~ Υπεραγωγίμη Συσκευή Κβαντικής Συμβολής) η οποία μπορεί και ανιχνεύει μαγνητικά πεδία πολύ μικρής έντασης (της τάξης του $10^{-14}T$), ρεύματα της τάξης των $10^{-18}A$ και τάσεων της τάξης των $10^{-18}V$. [4]



Υπεραγωγίμος δακτύλιος αποτελούμενος από δυο επαφές Josephson εν παραλλήλω.



Μαγνητόμετρο SQUID.

Τα SQUID μαγνητόμετρα έχουν την ικανότητα να ανιχνεύουν πεδίο στην κλίμακα από μερικά fempto Tesla μέχρι 9 Tesla. Αυτό είναι το κλειδί για την ιατρική χρήση, αφού το νευρομαγνητικό πεδίο είναι μόλις μερικές δεκάδες fempto Tesla. Η τιμή αυτή του μαγνητικού πεδίου είναι 10-8 φορές πιο κάτω από την τιμή του γήινου μαγνητικού πεδίου. Τα μαγνητόμετρα SQUID χρησιμοποιούνται επίσης σε πολλά ερευνητικά κέντρα και σε πολλά πανεπιστήμια, για τον χαρακτηρισμό των μαγνητικών υλικών.

2.6.2 Εφαρμογές των υπεραγωγών στην ιατρική

2.6.2.1 MRI

Μια περιοχή που οι υπεραγωγοί μπορούν να επιτελέσουν μια λειτουργία ικανή να σώζει ζωές, είναι στην επιστήμη της ιατρικής. Οι γιατροί χρειάζονται τρόπους διάγνωσης βλαβών που προκαλούνται στον οργανισμό χωρίς όμως να απαιτείται να γίνει ο έλεγχος χειρουργικά. Η τεχνική αυτή με την οποία είναι δυνατόν να γίνει απεικόνιση του εσωτερικού του ανθρώπινου σώματος λέγεται μαγνητική τομογραφία, η αγγλική ορολογία της οποίας είναι Magnetic Resonance Imaging ή εν χάρη συντομίας MRI και έχει εξελιχθεί σε ένα από τα πιο ισχυρά μη επεμβατικά μέσα στη διαγνωστική ιατρική και έρευνα. Στηρίζεται στον προσδιορισμό της ενέργειας που απελευθερώνεται από τα άτομα υδρογόνου, H_2 τα οποία βρίσκονται στα μόρια του λίπους και στο νερό που υπάρχει μέσα στο σώμα, όταν γίνει εφαρμογή σε αυτά ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου που παράγεται από υπεραγωγίσιμους μαγνήτες και αναγκάζονται με αυτόν τον τρόπο να απορροφήσουν την ενέργεια αυτή από το μαγνητικό πεδίο. Στη συνέχεια απελευθερώνουν αυτή την ενέργεια σε μια συχνότητα η οποία μπορεί να ανιχνευθεί και να παρασταθεί γραφικά από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Μια άλλη χρήση του μαγνητικού τομογράφου είναι η παροχή πληροφοριών για τη φυσικοχημική δομή των ιστών, τη διάχυση ρευστών και την κίνηση τους. Η μαγνητική τομογραφία ανακαλύφθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1940, η πρώτη όμως εξέταση ασθενούς έγινε στις 3 Ιουλίου του 1977 και χρειάστηκε 3 ολόκληρες ώρες για την παραγωγή της εικόνας, εξαιτίας των περιορισμένων δυνατοτήτων που είχαν τα υπολογιστικά συστήματα της εποχής. [7]

Ο τρόπος λειτουργίας των συσκευών MRI βασίζεται στην τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ή αλλιώς NMR (Nuclear magnetic resonance), η οποία είναι μια φασματοσκοπική μέθοδος που χρησιμοποιούν οι επιστήμονες για να συλλέξουν πληροφορίες σχετικά με τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των μορίων. Ο Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός ανακαλύφθηκε το 1946 από τους Bloch και Purcell και για αυτή τους την ανακάλυψη τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel φυσικής το 1952. Αρχικά η μέθοδος MRI χρησιμοποιήθηκε μόνο ως τομογραφική τεχνική απεικόνισης η οποία παρήγαγε μια εικόνα του σήματος από το NMR σε μια λεπτή τομή του ανθρώπινου σώματος. Σήμερα με την εξέλιξη της τεχνολογίας, οι συσκευές MRI μπορούν να κάνουν και απεικόνιση του όγκου του ανθρώπινου τμήματος που χρειάζεται εξέταση.

Τα βασικά μέρη ενός μαγνητικού τομογράφου είναι τα πηνία του κυρίως μαγνήτη, τα πηνία ραδιοσυχνότητας RF και το πηνίο κλίσης. Οι κύριοι τύποι μαγνητών που χρησιμοποιούνται είναι οι υπεραγωγίσιμοι, οι ωμικοί και οι μόνιμοι, οι οποίοι έχουν εύρος συνήθως από 0,08T έως 4T. Η πλειοψηφία βέβαια των συστημάτων MRI χρησιμοποιούν υπεραγωγίσιμους μαγνήτες οι οποίοι παράγουν πολύ ισχυρά και σταθερά μαγνητικά πεδία. Το συνηθέστερο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μαγνητών είναι το κράμα Nb-Ti, πρόκειται δηλαδή για υπεραγωγό χαμηλών θερμοκρασιών, το οποίο είναι πολύ αξιόπιστο αλλά απαιτεί σύστημα ψύξης με υγρό He για να παραμένουν οι μαγνήτες σε υπεραγωγίσιμη κατάσταση. Τα πηνία RF που χρησιμοποιούνται για να συντονίσουν τους πυρήνες, είναι πηνία που περιβάλλουν το σώμα ή το κεφάλι, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μικρά επίπεδα πηνία τοποθετημένα κατευθείαν στο κεφάλι ή το σώμα. Υπάρχει και το πηνίο κλίσης, το οποίο διαφοροποιεί τοπικά το ομογενές πεδίο ώστε να μπορεί να ανακτηθεί πληροφορία από κάθε σημείο του. [7]

2.6.2.2 MSI

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται στην ιατρική και σχετίζεται με τους υπεραγωγούς είναι η τεχνική απεικόνισης μαγνητικών πηγών ή Magnetic Source Imaging (MSI). Με την μέθοδο αυτή συλλέγονται πληροφορίες σχετικά με τη λειτουργία του εγκεφάλου μέσω ενός σαρωτή. Ο σαρωτής ανιχνεύει τα πολύ μικρά μαγνητικά πεδία τα οποία παράγονται από τις περιοχές του εγκεφάλου που βρίσκονται σε δραστηριότητα. Για την ανίχνευση των πεδίων αυτών η τεχνολογία MSI βασίζεται στη διακριτική ικανότητα των SQUID τα οποία όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελούνται από υπεραγωγόμενες επαφές Josephson.

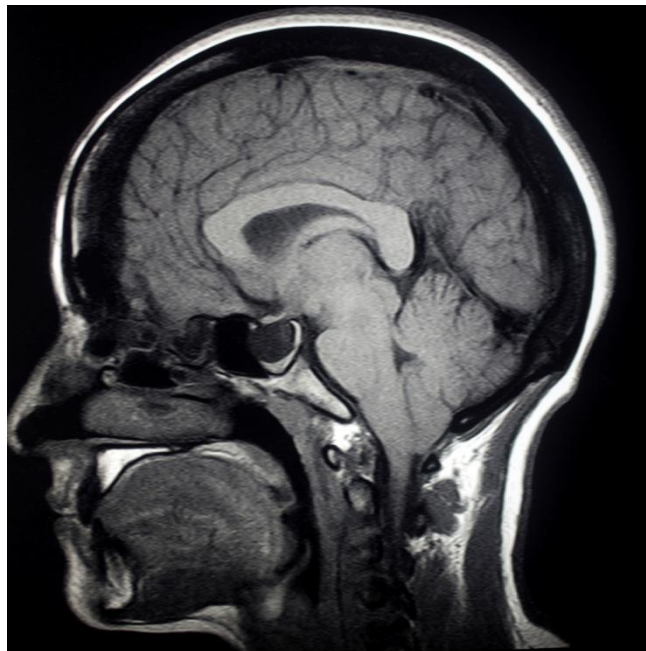
Το ανθρώπινο σώμα παράγει πολύ μικρά ρεύματα στους νευρώνες του εγκεφάλου και στους εν λειτουργία μύες, δημιουργώντας έτσι μαγνητικά πεδία. Όταν για παράδειγμα ένας νευρώνας ενεργοποιείται, παράγεται ένας παλμός φορτίου ο οποίος διατρέχει τον νευρώνα. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από έναν νευρώνα είναι αδύνατο να ανιχνευτεί, όταν όμως ενεργοποιείται ταυτόχρονα ένα σύμπλεγμα αποτελούμενο από χιλιάδες νευρώνες, οι οποίοι είναι ευθυγραμμισμένοι μεταξύ τους, παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο το οποίο μπορεί να μετρηθεί από ένα SQUID που είναι τοποθετημένο πάνω στο κρανίο του ανθρώπου. Η εξέταση που πραγματοποιείται με ανίχνευση των μαγνητικών πεδίων του εγκεφάλου λέγεται μαγνητοεγκεφαλογραφία, η οποία βέβαια πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους προστατευμένους από τα εξωτερικά πεδία και τους θορύβους. Τα SQUID είναι σε θέση να ανιχνεύουν πάρα πολύ ασθενείς αλλαγές στα μαγνητικά πεδία. Με την τεχνολογία αυτή καθίσταται δυνατή η εξέταση του ανθρώπινου σώματος σε ορισμένα βάθη χωρίς την ανάγκη ισχυρών μαγνητικών πεδίων που συνδέονται με το MRI. [7]



Συσκευή MSI – χρήση SQUID. [7]



Συσκευή MRI.



Απεικόνιση ενός ανθρώπινου κρανίου μέσω MRI.

2.6.3 Υπεραγωγίμα τραίνα μαγνητικής αιώρησης (MAGLEV)

Τα τραίνα μαγνητικής αιώρησης θεωρούνται ως η βασικότερη εφαρμογή των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό γίνεται αμέσως αντιληπτό αν αναλογιστεί κανείς ότι η εξέλιξη των συμβατικών τραίνων, όσον αφορά την ταχύτητα ταξιδιού, από την εποχή που άρχισαν να κατασκευάζονται έως και σήμερα είναι ουσιαστικά πολύ μικρή. Μόνο η Γαλλία, η Γερμανία και η Ιαπωνία κατάφεραν να κατασκευάσουν τα λεγόμενα τραίνα υψηλών ταχυτήτων τα οποία μπορούν να αναπτύξουν ταχύτητες έως και 290 περίπου χιλιόμετρα ανά ώρα. Αυτό επετεύχθη με την εξέλιξη των σιδηροτροχιών, η συντήρηση όμως των οποίων είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και δαπανηρή. Αναλογιζόμενοι τις απώλειες ενέργειας λόγω της τριβής που αναπτύσσεται από την επαφή που έχουν οι τροχοί του τραίνου με τις ράγες, οι επιστήμονες επικεντρώθηκαν στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη ενός νέου είδους τραίνου το οποίο ίπταται πάνω από την τροχιά χρησιμοποιώντας τεχνολογία που είναι εμπνευσμένη από το φαινόμενο Meissner. Τα τραίνα αυτά ονομάστηκαν MAGLEV (Magnetic Levitation) και βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο στην Ιαπωνία και στη Γερμανία. Το Ιαπωνικό τραίνο Maglev MLX01 έχει μεταφέρει συνολικά πάνω από ένα εκατομμύριο ανθρώπους σε όλη την περίοδο των δοκιμών του. Η ιδέα αυτή της μετακίνησης με οχήματα μαγνητικής αιώρησης τύπου MAGLEV είναι αρκετά παλιά και πρωτοπαρουσιάστηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα. Παρόλα αυτά για την εφαρμογή της σχετικά απλής αυτής ιδέας απαιτείται μεγάλη τεχνολογική πρόοδος. [7]



Το Ιαπωνικό υπεραγωγίμο τραίνο Maglev MLX01.

Τα υπεραγωγία τραίνα υψηλών ταχυτήτων ανυψώνονται λόγω της μαγνητικής απόθησης και προωθούνται κατά μήκος μιας υπερυψωμένης τροχιάς με τη βοήθεια ισχυρών υπεραγωγίων μαγνητών οι οποίοι είναι προσκολλημένοι στο σώμα του οχήματος. Δεν υπάρχει φυσική επαφή των τραίνων με την τροχιά, δεν χρειάζονται κινητήρα και δεν καταναλώνουν καύσιμα. Αντιθέτως κινούνται με μαγνητική προώθηση με χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας με την οποία τροφοδοτούνται τα πηνία που είναι τοποθετημένα στην τροχιά. Συγκριτικά με τα πλοία, τα αυτοκίνητα, τα φορτηγά και τα συμβατικά τραίνα, τα οχήματα MAGLEV μπορούν και μεταφέρουν επιβάτες και φορτία με πολύ υψηλότερες ταχύτητες και μικρότερο κόστος, καταναλώνοντας ταυτόχρονα λιγότερη ενέργεια. Αν συγκριθούν με τα αεροπλάνα τα οποία κινούνται σε παρόμοιες ταχύτητες, τα τραίνα αυτά μπορούν και μεταφέρουν μεγαλύτερο αριθμό επιβατών και βαρύτερο φορτίο με πολύ μικρότερο λειτουργικό κόστος. Επίσης δεν υπάρχει μηχανική φθορά επειδή υπάρχει ισοκατανομή των φορτίων εξαιτίας του γεγονότος ότι το MAGLEV δεν ακουμπά στην τροχιά, κατά συνέπεια η διάρκεια ζωής του είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών οχημάτων μετακίνησης. Από περιβαλλοντολογικής άποψης, τα οχήματα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση των εκπομπών CO₂ αφού δεν ρυπαίνουν με καυσαέρια το περιβάλλον, ενώ είναι ήσυχα κατά τη λειτουργία τους αφού ο παραγόμενος θόρυβος παραμένει σε χαμηλά επίπεδα κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό ειδικά όταν κινούνται σε αστικές περιοχές. Η ασφάλεια είναι ένα ακόμη από τα πλεονεκτήματα του MAGLEV, διότι λόγω της υπερυψωμένης τροχιάς αποφεύγεται το ενδεχόμενο συγκρούσεων με άλλα οχήματα όπως αυτοκίνητα. [7]

Όσον αφορά τον μηχανισμό της μαγνητικής ανάρτησης του τραίνου, έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές διαμορφώσεις:

α) Η ελκτική ηλεκτρομαγνητική ανάρτηση - electromagnetic suspension (EMS) η οποία χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνήτες στο σώμα του τραίνου που έλκονται προς την σιδηροτροχιά. Οι μαγνήτες έχουν σχήμα U και αγκαλιάζουν από κάτω την τροχιά με αποτέλεσμα η ελκτική δύναμη που δημιουργείται να ανυψώνει το τραίνο.

β) Η ηλεκτροδυναμική ανάρτηση - electrodynamic suspension (EDS) η οποία ανυψώνει το τραίνο με τη βοήθεια απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται από τα ρεύματα που διαρρέουν την αγωγήμη τροχιά.

Οι μαγνήτες και στα δύο προαναφερθέντα συστήματα συνδέονται στο σώμα του τραίνου μέσω μιας δευτερεύουσας ανάρτησης αποτελούμενης από ελατήρια και αποσβεστήρες. Παρόλα αυτά υπάρχει μια βασική διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων ανάρτησης, αυτή η διαφορά είναι το διάκενο που χωρίζει το τραίνο και την τροχιά. Στην πρώτη περίπτωση το διάκενο είναι πολύ μικρό της τάξεως των 10 – 12 mm, ενώ όταν πρόκειται για συστήματα της δεύτερης κατηγορίας, το διάκενο είναι αρκετά μεγαλύτερο φτάνοντας τα 250 mm. Αυτό σημαίνει ότι όταν χρησιμοποιείται η ηλεκτρομαγνητική ανάρτηση, πρέπει υποχρεωτικά να διαθέτει ένα σύστημα ελέγχου ακριβείας ικανό να διατηρεί το μικρό διάκενο.

Όσον αφορά τη σταθερότητα του τραίνου κατά τη διάρκεια του ταξιδιού, αυτή εξασφαλίζεται από τις παραγόμενες μαγνητικές δυνάμεις που αντιστέκονται στην κίνηση του οχήματος που προκαλείται από τους κάθετους ανέμους κρατώντας το πάντα σε κοντινή απόσταση με την τροχιά. Επίσης σε περίπτωση που δεχθεί δυνάμεις που τείνουν να το ανυψώσουν, η δύναμη αιώρησης μειώνεται αφού αυξάνεται η

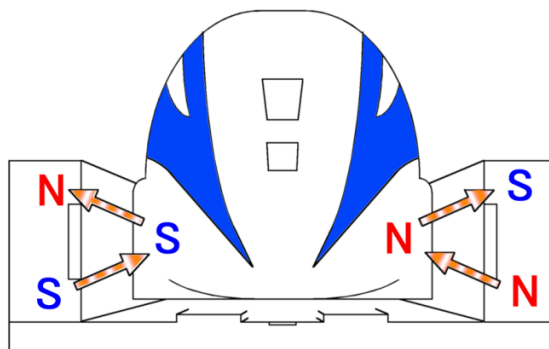
απόσταση από την τροχιά με αποτέλεσμα να επανέρχεται τελικά στη σωστή θέση. Από την άλλη αν ασκηθούν δυνάμεις οι οποίες σπρώχνουν το τραίνο προς τα κάτω, η δύναμη αιώρησης το αποτρέπει από να έρθει σε επαφή με την τροχιά.

Ένα από τα προβλήματα που έχει το MAGLEV είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας του, διότι για την ψύξη των μαγνητών που βρίσκονται στη βάση του, οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι από υπεραγωγούς χαμηλών θερμοκρασιών απαιτείται η χρήση υγρού He. Η αντικατάσταση των υπαρχόντων μαγνητών με νέους μαγνήτες κατασκευασμένους από υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών αποτελεί μια ουσιαστική βελτίωση του τραίνου μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ενεργειακές δαπάνες του, αφού πλέον θα μπορεί να χρησιμοποιείται το υγρό N₂ ως ψυκτικό μέσο.

Συνεπώς συνοψίζοντας, το φαινόμενο Meissner είναι η ιδιότητα των υπεραγωγών με τις μεγαλύτερες εφαρμογές. Είναι η ικανότητα του υπεραγωγού να αποβάλλει από την μάζα του τις ροικές γραμμές ενός εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου, όπως έχουμε αναφέρει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο υπεραγωγός να μένει μετέωρος πάνω από έναν μαγνήτη. Η ιδιότητα αυτή των υπεραγωγών είναι πάρα πολύ σημαντική και οι έρευνες για τις διάφορες εφαρμογές της, βρίσκονται σε πλήρη ανάπτυξη. Η βασική εφαρμογή της είναι τα υπεραγωγικά τραίνα MAGLEV, όπως είδαμε παραπάνω. Η ονομασία MAGLEV περιλαμβάνει όλα τα μέσα μαζικής μεταφοράς, τα οποία αιωρούνται πάνω από το έδαφος και κινούνται μέσω μαγνητικών δυνάμεων. Αφού αυτά τα οχήματα δεν έρχονται σε επαφή παρά μόνο με τον αέρα, η μοναδική αντίσταση που συναντούν στην κίνηση τους είναι η αεροδυναμική τριβή. Για αυτό τον λόγο, αν εξαιρεθεί ένα ποσό ενέργειας που χρειάζεται για την αρχική προώθηση του οχήματος, η ενέργεια που απαιτείται για την κίνηση του είναι ελάχιστη. Οι βασικές αρχές με τις οποίες κινούνται τα τρένα MAGLEV με την τεχνολογία της ηλεκτροδυναμικής ανάρτησης, electrodynamic suspension (EDS) , πάνω στις ράγες, παρουσιάζονται παρακάτω.

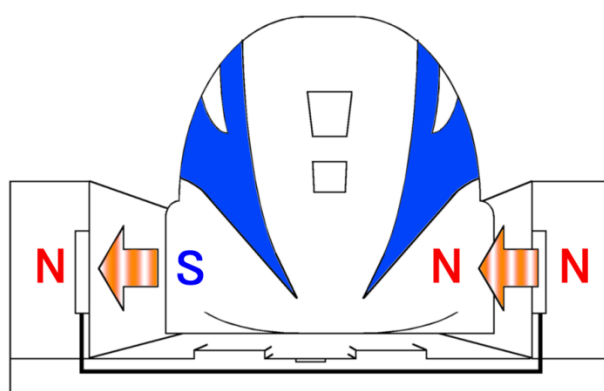
2.6.3.1 Αρχή της μαγνητικής αιώρησης

Πλάγια στις ράγες των τρένων αυτών τοποθετούνται πηνία με την μορφή ελασμάτων. Όταν ένα όχημα τεχνολογίας MAGLEV περνά από το σημείο αυτό, τότε οι κινούμενοι υπεραγωγικοί μαγνήτες οι οποίοι βρίσκονται κάτω από το όχημα στην θέση των τροχών (οι οποίοι βρίσκονται αρκετά cm κάτω από τον άξονα αυτών των ελασμάτων) προκαλούν την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος στα πηνία, λόγω του νόμου της επαγωγής του Faraday. Αυτά τότε συμπεριφέρονται προσωρινά σαν ηλεκτρομαγνήτες, παράγοντας μαγνητικό πεδίο και ωθούν τους υπεραγωγικούς μαγνήτες του οχήματος, άρα και το ίδιο το όχημα, προς αιώρηση πάνω από την επιφάνεια τους.



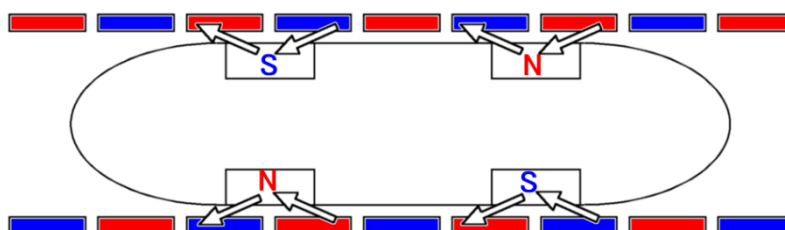
2.6.3.2 Αρχή της πλευρικής διεύθυνσης

Τα ελάσματα τα οποία βρίσκονται στις ράγες πορείας βρίσκονται απέναντι το ένα από το άλλο και συνδέονται μεταξύ τους κάτω από τις ράγες σχηματίζοντας έτσι έναν βρόχο. Όταν το όχημα MAGLEV με τους υπεραγωγίμους μαγνήτες κινηθεί εκτός της τροχιάς του από το κέντρο, προκαλεί την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στον βρόχο. Η παραγωγή αυτή του ηλεκτρικού ρεύματος έχει σαν αποτέλεσμα αφενός την δημιουργία απωστικών δυνάμεων μεταξύ του οχήματος και των ελασμάτων τα οποία βρίσκονται πλευρικά και κοντά στο όχημα και αφετέρου την δημιουργία ελκτικών δυνάμεων μεταξύ του οχήματος και των ελασμάτων τα οποία βρίσκονται πλευρικά και αρκετά μακριά από αυτό. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι οι υπεραγωγίμοι μαγνήτες που βρίσκονται στο όχημα είναι εναλλασσόμενης πολικότητας. Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν το κινούμενο όχημα κινείται στο κέντρο της τροχιάς που καθορίζουν οι ράγες πάνω στις οποίες κινείται.



2.6.3.3 Αρχή της προώθησης-κίνησης

Η απωστική και η ελκτική δύναμη η οποία δημιουργείται μεταξύ των μαγνητών, είναι η αιτία της κίνησης των MAGLEV οχημάτων (με υπεραγωγίμους μαγνήτες). Τα πηνία-ελάσματα που είναι υπεύθυνα για την κίνηση είναι ανεξάρτητα από τα πηνία για την αιώρηση και είναι τοποθετημένα στα πλάγια και των δύο ραγών που σχηματίζουν την διαδρομή του οχήματος, και ενεργοποιούνται από τριφασικό εναλλασσόμενο ρεύμα. Σχηματίζεται έτσι ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο σε όλο το μήκος της διαδρομής. Οι υπεραγωγίμοι λοιπόν μαγνήτες οι οποίοι βρίσκονται στο όχημα έλκονται και ταυτόχρονα απωθούνται από το υπάρχον μαγνητικό πεδίο με αποτέλεσμα να προκαλούν την κίνηση αυτού. Η χρήση των MAGLEV στους σιδηρόδρομους αποτελεί ίσως την μεγαλύτερη προοπτική στην επιστήμη και στην έρευνα των υπεραγωγών.



2.6.4 Υπεραγωγήμα καλώδια μεταφοράς ρεύματος

Οι υπεραγωγοί λόγω της μηδενικής τους ηλεκτρικής αντίστασης είναι ιδανικοί για εφαρμογές όπως η μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος. Τα υπεραγωγήμα καλώδια ως ιδανικοί αγωγοί θα μπορούν να μεταφέρουν ρεύμα σε μεγάλες αποστάσεις για να τροφοδοτήσουν τις πόλεις χωρίς απώλειες. Το γεγονός όμως ότι δεν είναι πρακτική η ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες χιλιάδων χιλιομέτρων αγωγού καθώς και το ιδιαίτερα υψηλό κόστος για την πραγματοποίηση αυτού του εγχειρήματος, έχει περιορίσει τη χρήση των υπεραγωγίων καλωδίων. Παρόλα αυτά, συστήματα υπεραγωγίων καλωδίων βρίσκονται σε λειτουργία σε διάφορες τοποθεσίες σε ολόκληρο τον κόσμο, επιδεικνύοντας αξιοπιστία και υψηλή απόδοση. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται υπεραγωγήμα καλώδια για τη μεταφορά εναλλασσομένου ρεύματος. [7]



Δίκτυο υπεραγωγίων καλωδίων τάσης 138 kV.

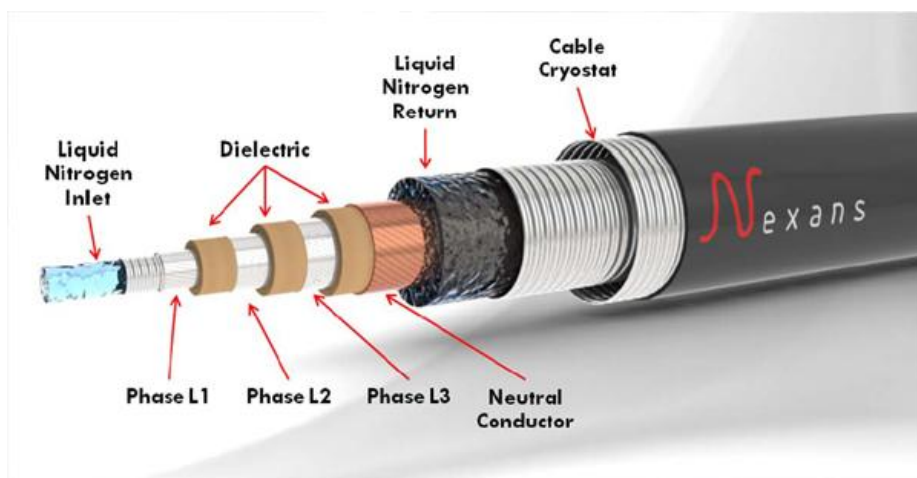
Τα πλεονεκτήματα των υπεραγωγίων αγωγών μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας είναι:

- α) Η υψηλή ισχύς
- β) Η αυξημένη απόδοση λόγω των μηδενικών απωλειών
- γ) Το μικρό μέγεθος των καλωδίων
- δ) Η απλοποίηση της διανομής εξαιτίας του ελέγχου ακριβείας στα τερματικά συνεχούς ρεύματος
- ε) Η ελαχιστοποίηση της αλληλεπίδρασης με τα υπάρχοντα δίκτυα εναλλασσομένου ρεύματος.

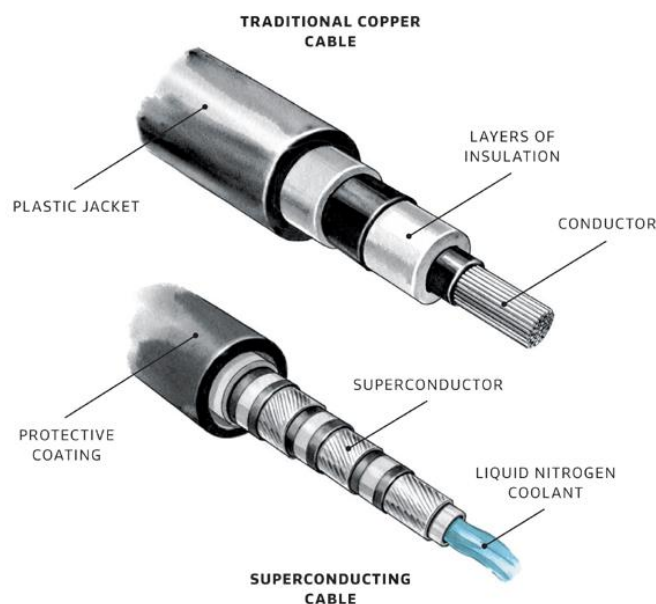
Τα υπεραγωγήμα καλώδια διατίθενται με επικάλυψη μπρούτζου ή χαλκού ενώ έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν ρεύμα με πυκνότητα εκατό φορές μεγαλύτερη από εκείνη των συμβατικών καλωδίων χαλκού φθάνοντας τα 9300 A/cm^2 . Διαθέτουν επίσης υψηλή μηχανική αντοχή και σταθερότητα κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό ειδικά όταν χρησιμοποιούνται ως τυλίγματα υπεραγωγίων πηνίων. [3]

Τα υπεραγώγιμα καλώδια συνεπώς, μπορούν να μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα με μηδενικές απώλειες σε θερμότητα καθώς και με ελάχιστη κατανάλωση ισχύος. Αξιοσημείωτο είναι πως στα υπάρχοντα δίκτυα μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος από καλώδια χαλκού ή αλουμινίου οι απώλειες είναι 5%-8% και τα ποσά ενέργειας είναι πολύ μικρότερα από αυτά που θα μπορούσαν να μεταφέρουν υπεραγώγιμα καλώδια.

Οι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τέτοιων καλωδίων. Αυτό συμβαίνει διότι για την ψύξη τους απαιτείται υγρό άζωτο που είναι οικονομικότερο από το υγρό ήλιο. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στην οικογένεια BSCCO λόγω της δυσκολίας μορφοποίησης του YBCO σε καλώδια. Η μέθοδος σκόνης μέσα σε σωλήνα (powder in tube) χρησιμοποιείται για την παραγωγή τέτοιων καλωδίων.



Υπεραγώγιμο καλώδιο.



Διαφορές καλωδίων.

2.6.5 Υπεραγώγιμες γεννήτριες ρεύματος

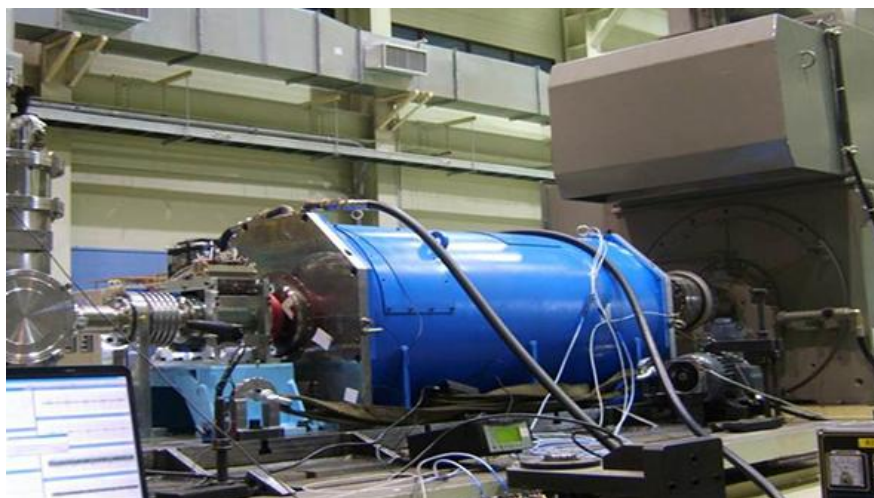
Οι γεννήτριες γενικά μετατρέπουν τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας το πεδίο ενός ρότορα, ο οποίος με την περιστροφή του παράγει τάση στον οπλισμό. Παρόλο που στις σημερινές γεννήτριες χρησιμοποιούνται τυλίγματα από αγωγούς χαλκού, η αντικατάστασή τους με υπεραγώγιμα καλώδια θα βελτίωνε κατά πολύ την απόδοσή τους αφού δεν υπάρχει μείωση ισχύος λόγω απωλειών.

Η κύρια εφαρμογή τους θα ήταν η παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Εκτός από την κατασκευή νέων γεννητριών, υπάρχει και η επιλογή αναβάθμισης των υπαρχόντων με την τοποθέτηση σε αυτές ψυχομένων υπεραγώγιμων καλωδίων.

Τα πλεονεκτήματα των υπεραγώγιμων γεννητριών είναι:

- α) Η αύξηση στη συνολική απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές γεννήτριες κατά 50%
- β) Η μείωση των εξόδων εγκατάστασης
- γ) Η αύξηση του συνολικού χρόνου ζωής
- δ) Η μείωση του αρχικού κεφαλαίου και του κόστους λειτουργίας
- ε) Η αύξηση της σταθερότητας του ηλεκτρικού δικτύου.

Η απώλεια ισχύος στις γεννήτριες λαμβάνει χώρα κυρίως στα τυλίγματα του ρότορα καθώς και στις ράβδους του οπλισμού. Αν τα εξαρτήματα αυτά αντικατασταθούν από άλλα κατασκευασμένα από υπεραγώγιμα υλικά, οι απώλειες πρακτικά θα μηδενιστούν. Επίσης οι υπεραγώγιμες γεννήτριες είναι πολύ ελαφρύτερες και πιο μικρές από τις συμβατικές με αποτέλεσμα να γίνεται εξοικονόμηση πολύτιμου χώρου. Τέλος, ένα πολύ βασικό πλεονέκτημα των γεννητριών αυτών εκτός των μηδενικών απωλειών, είναι η μειωμένη επαγωγική αντίσταση του οπλισμού που προσφέρει αυξημένη σταθερότητα καθώς και η ικανότητα που έχουν να υποστούν υπερδιέγερση επιτρέποντας τη διόρθωση του συντελεστή ισχύος χωρίς την προσθήκη πυκνωτών στο σύστημα ηλεκτρικής ισχύος. [7]



Υπεραγώγιμη γεννήτρια.

2.6.6 Περιοριστές ρεύματος – Fault current limiters

Οι αστάθειες του ηλεκτρικού δικτύου ισχύος λόγω των συνεχώς αυξανόμενων αναγκών και των γηρασμένων υποδομών είναι ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα για τους εθνικούς οργανισμούς παροχής ηλεκτρικής ενέργειας. Η χωρητικότητα των γραμμών μεταφοράς ρεύματος δεν επαρκεί, αναλογιζόμενοι την αύξηση της ικανότητας των γεννητριών, με αποτέλεσμα πολλές φορές να διαρρέονται από μεγαλύτερα ρεύματα που υπερβαίνουν τις δυνατότητες του εξοπλισμού του συστήματος. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται υπεραγωγίμοι περιοριστές ρεύματος οι οποίοι είναι καινοτόμες συσκευές σχεδιασμένες για την προστασία του ηλεκτρικού δικτύου από συνθήκες ρεύματος σφάλματος (fault current) και βρίσκουν εφαρμογή στην βελτίωση της σταθερότητας και της ποιότητας ολόκληρου του ηλεκτρικού συστήματος. Οι περιοριστές ρεύματος, χρησιμοποιούν τη μετάβαση των υπεραγωγών από την υπεραγωγίμη στην κανονική κατάσταση, μεταβάλλοντας έτσι την αντίστασή τους από μηδενική σε πεπερασμένη, με σκοπό τον περιορισμό των υψηλών ρευμάτων που μπορούν να προκύψουν για παράδειγμα από βραχυκυκλώματα στους σταθμούς ηλεκτρικής ενέργειας. [7]



Περιοριστής ρεύματος.

Τέτοιου είδους βραχυκυκλώματα προκαλούνται από γηρασμένη ή κατεστραμμένη μόνωση, από χτύπημα κεραυνού ή από άλλα απρόβλεπτα συμβάντα. Επίσης, σφάλματα στο δίκτυο συμβαίνουν όταν η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τα διάφορα τμήματα δεν βρίσκεται σε φυσιολογικά επίπεδα, προκαλώντας έτσι την επί μέρους ή την ολική καταστροφή του ηλεκτρικού συστήματος. Εάν δεν γίνεται λοιπόν έλεγχος, το επακόλουθο ρεύμα περιορίζεται μόνο από την σύνθετη αντίσταση του συστήματος μεταξύ της τοποθεσίας που προέκυψε το πρόβλημα έως και τις πηγές ισχύος. Το παραγόμενο ρεύμα μπορεί έτσι να φτάσει έως και εκατό φορές της έντασης του φυσιολογικού, γεγονός που προφανώς οδηγεί σε μηχανικές και θερμικές καταπονήσεις, οι οποίες είναι ανάλογες του τετραγώνου της τιμής του ρεύματος.

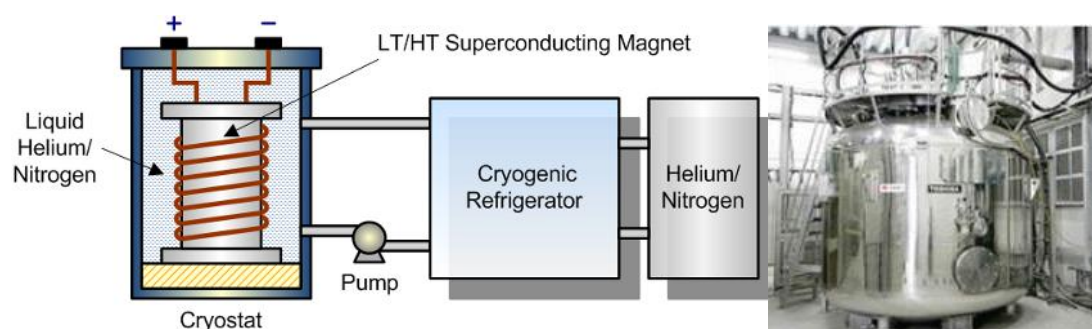
Όπως προαναφέρθηκε, τα νέα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τα οποία έχουν αυξημένες δυνατότητες και οι αναβαθμίσεις των διαφόρων δικτύων, είναι πιθανές αιτίες δημιουργίας προβλημάτων στο δίκτυο. Είναι λοιπόν αναγκαίο για τις επιχειρήσεις να λάβουν μέτρα για την καταπολέμηση αυτών των προβλημάτων. Τα νέα μέτρα είναι η εγκατάσταση νέων υποσταθμών ή η αναβάθμιση πολλαπλών διαχωριστών δικτύου, για τα οποία χρειάζεται να επενδυθούν μεγάλα ποσά. Οι περιοριστές ρεύματος μειώνουν κατά πολύ το κόστος αυτό, αφού με τη χρήση τους αποτρέπουν τη φθορά των διαχωριστών δικτύου προστατεύοντας ταυτόχρονα τον υπόλοιπο εξοπλισμό. Η επένδυση σε έξυπνες τεχνολογίες όπως οι περιοριστές ρεύματος έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση ή τον μηδενισμό του κόστους των διαχωριστών δικτύου και των ασφαλειών, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγονται καθυστερήσεις που προκύπτουν από την αναβάθμιση του υπάρχοντος εξοπλισμού. Σε κάποιες περιπτώσεις, η ένταση του ρεύματος στους μετασχηματιστές μπορεί να ξεπεράσει έως και είκοσι φορές την ένταση του φυσιολογικού ρεύματος. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση περιοριστών ρεύματος οι οποίοι δεν επιτρέπουν στο ρεύμα να υπερβεί κατά πολύ την ένταση του δικτύου, αυξάνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής των μετασχηματιστών. Όσον αφορά το εθνικό δίκτυο, με τους υπεραγωγίσιμους περιοριστές ρεύματος αποφεύγονται οι διακοπές ρεύματος, μειώνονται οι πτώσεις τάσης και βελτιώνεται η συνολική αξιοπιστία και η σταθερότητα του δικτύου.

2.6.7 Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας – Superconducting magnetic energy storage systems (SMES)

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας SMES είναι μια καινοτόμος τεχνολογία με την οποία είναι δυνατή η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο, στο μαγνητικό πεδίο ενός πηνίου κατασκευασμένου από υπεραγωγίσιμο σύρμα. Ένα από τα πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά του SMES, είναι η ικανότητα της άμεσης αποφόρτισης, πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί να τροφοδοτήσει το τοπικό δίκτυο με υψηλή ισχύ σε περιπτώσεις διακοπής ρεύματος ή πτώσης τάσεως.

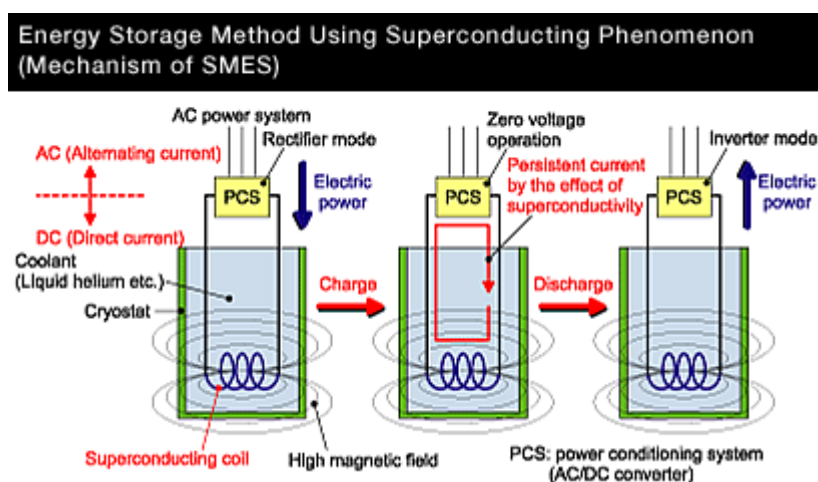
Μια τυπική διάταξη SMES η οποία απεικονίζεται παρακάτω, αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- α) Το υπεραγωγίσιμο σωληνοειδές
- β) Το σύστημα ψύξης
- γ) Το σύστημα μετατροπής ενέργειας
- δ) Το σύστημα ελέγχου.



Διατάξεις ενός συστήματος αποθήκευσης ενέργειας SMES.

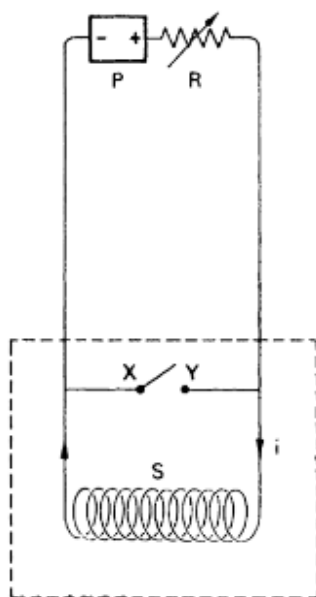
Το υπεραγώγιμο πηνίο, το οποίο είναι και η καρδιά του συστήματος είναι υπεύθυνο για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί εξαρτάται από το μέγεθος και τη γεωμετρία του πηνίου καθώς και από τα χαρακτηριστικά του αγωγού ο οποίος καθορίζει το μέγιστο ρεύμα. Τα σημερινά συστήματα που βρίσκονται σε λειτουργία, χρησιμοποιούν κράματα Nb-Ti τα οποία απαιτούν υγρό He για την ψύξη τους κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγωγού. Κάποια άλλα ερευνητικά κυρίως συστήματα έχουν κατασκευαστεί από υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών. Ο αριθμός των συσκευών SMES που είναι σε λειτουργία είναι σχετικά μικρός κατά συνέπεια δεν υπάρχει ακόμα μεγάλη εμπειρία όσον αφορά τον βέλτιστο σχεδιασμό του πηνίου. Η πιο βασική θεώρηση στον σχεδιασμό του σωληνοειδούς της συσκευής SMES είναι η επίτευξη του μέγιστου δυνατού ρεύματος μέσα στον αγωγό. Αυτό εξαρτάται από το μέγεθος του αγωγού, το υπεραγώγιμο υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένος, το μαγνητικό πεδίο και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι μαγνητικές δυνάμεις που δημιουργούνται, μπορεί να είναι μεγάλες όταν πρόκειται για πηνία σημαντικού μεγέθους, για το λόγο αυτό η μηχανική αντοχή της κατασκευής του SMES πρέπει να είναι τέτοια ώστε να αντέχει τα αναπτυσσόμενα φορτία. Επίσης, το πηνίο πρέπει να είναι ικανό να δεχτεί τάσεις που κυμαίνονται συνήθως από 10 kV έως 100 kV. [7]



Μέθοδος αποθήκευσης ενέργειας μέσω SMES.

Το σύστημα ψύξης των συσκευών αυτών πρέπει να διατηρεί τη θερμοκρασία αρκετά χαμηλά, ώστε τα καλώδια να βρίσκονται σε υπεραγώγιμη κατάσταση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται υγρό He σαν ψυκτικό μέσο δεδομένου ότι οι υπεραγωγοί είναι χαμηλών θερμοκρασιών. Υπάρχουν ένας ή περισσότεροι συμπιεστές για το υγρό He και ένα κάλυμμα κενού το οποίο ονομάζεται ψυχρό δοχείο. Μέσα στο δοχείο εισέρχεται το He σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο όμως είναι υπό πίεση και με αυτόν τον τρόπο παράγεται το υγρό He που θα ψύξει το υπεραγώγιμο σωληνοειδές. Όπως και στην περίπτωση ενός απλού καταψύκτη, απαιτείται ισχύς για τη λειτουργία του συστήματος ψύξης, συνεπώς ο σχεδιασμός και η κατασκευή των συσκευών SMES πρέπει να είναι τέτοια ώστε να κρατηθούν οι απώλειες στο ελάχιστο.

Μια απλουστευμένη αρχή λειτουργίας φαίνεται παρακάτω. Το ρεύμα που ρέει προς το ψυχόμενο υπεραγώγιμο σωληνοειδές S , παρέχεται από μια πηγή P , εδώ συνεχούς ρεύματος. Όταν το ρεύμα ρυθμιστεί με τον ροοστάτη R σε μία τιμή η οποία δίνει την επιθυμητή ισχύ του μαγνητικού πεδίου, ο υπεραγώγιμος διακόπτης XY μπορεί να κλείσει. Ο υπεραγώγιμος διακόπτης XY και το υπεραγώγιμο σωληνοειδές S , σχηματίζουν τώρα ένα κλειστό κύκλωμα χωρίς αντίσταση στο οποίο η μαγνητική ροή παραμένει σταθερή. Συνεπώς, η ισχύς του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από το σωληνοειδές S δεν μεταβάλλεται χρονικά, και μπορούμε να αποσυνδέσουμε την πηγή παροχής ηλεκτρικού ρεύματος. Παρά το γεγονός της αποσύνδεσης της πηγής, το υπάρχων μαγνητικό πεδίο θα διατηρείται από το ρεύμα i που θα ρέει στο υπεραγώγιμο χωρίς αντίσταση κύκλωμα XY .



Απλούστευση αρχής λειτουργίας SMES.

Το σύστημα μετατροπής ισχύος των SMES χρησιμοποιεί διαφορετική τεχνολογία από άλλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Κατά αρχήν το πηνίο μεταφέρει ρεύμα σε κάθε στάδιο της φόρτισης και από τη στιγμή που αυτό ρέει προς μια κατεύθυνση, το σύστημα μετατροπής ισχύος πρέπει να παράγει μια θετική τάση κατά μήκος του πηνίου όταν αποθηκεύεται ενέργεια, κάτι το οποίο προκαλεί αύξηση του ρεύματος. Κατά παρόμοιο τρόπο, όταν πραγματοποιείται αποφόρτιση, τα ηλεκτρονικά του συστήματος ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να φαίνεται ότι υπάρχει φορτίο κατά μήκος του πηνίου. Αυτό προκαλεί αρνητική τάση αποφορτίζοντας έτσι το πηνίο. Προφανώς το γινόμενο της εφαρμοζόμενης τάσης επί το στιγμιαίο ρεύμα ισούται με την παραγόμενη ισχύ. Οι κατασκευαστές των SMES, σχεδιάζουν τα συστήματα αυτά με τέτοιο τρόπο ώστε τόσο το ρεύμα του πηνίου όσο και η τάση να μην ξεπερνούν τα όρια ασφαλείας, συνεπώς η δυναμικότητα του συστήματος μετατροπής ισχύος, καθορίζει και τη δυναμικότητα του SMES. Στην ουσία το σύστημα μετατροπής ισχύος, παρέχει την αλληλεπίδραση της αποθηκευμένης ενέργειας με το εναλλασσόμενο ρεύμα του δικτύου.

Το σύστημα ελέγχου εξασφαλίζει τη σχέση μεταξύ των αναγκών ισχύος του τοπικού δικτύου και της ροής ισχύος από και προς το πηνίο του SMES. Αυτό που κάνει είναι να λαμβάνει σήματα από το δίκτυο και πληροφορίες από το πηνίο του SMES. Με την ολοκλήρωση της λήψης των σημάτων, καθορίζεται και η απόκριση του συστήματος ελέγχου το οποίο εκτός των άλλων είναι υπεύθυνο και για τον προσδιορισμό της κατάστασης στην οποία βρίσκεται το πηνίο, το σύστημα ψύξης και τα υπόλοιπα τμήματα του SMES. Διατηρεί επίσης την ασφάλεια της συσκευής και στέλνει πληροφορίες στον χειριστή για την κατάσταση της.

Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας SMES είναι η ποιότητα της ενέργειας (σταθερές συνθήκες) που προσφέρουν, ειδικά σε περιπτώσεις που οι πτώσεις τάσεις μπορούν να προκαλέσουν τη διακοπή της λειτουργίας κινητήρων μεταβλητής ταχύτητας με καταστροφικές για την παραγωγική διαδικασία συνέπειες. Σε αντίθεση με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, το υπεραγωγίμο πηνίο του SMES δεν βασίζεται σε κάποια χημική αντίδραση για τη λειτουργία του με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μείωση στην απόδοση του με το πέρασμα του χρόνου. Βελτιώνει επίσης τις δυνατότητες του δικτύου μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, αφού όλη η αποθηκευμένη στο πηνίο ενέργεια προσφέρεται στο δίκτυο χωρίς απώλειες. Τέλος, δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η αξιοπιστία του συστήματος σε σχέση με άλλες συμβατικές συσκευές αποθήκευσης. [7]

2.6.8 Μεγάλοι επιταχυντές σωματιδίων - LHC

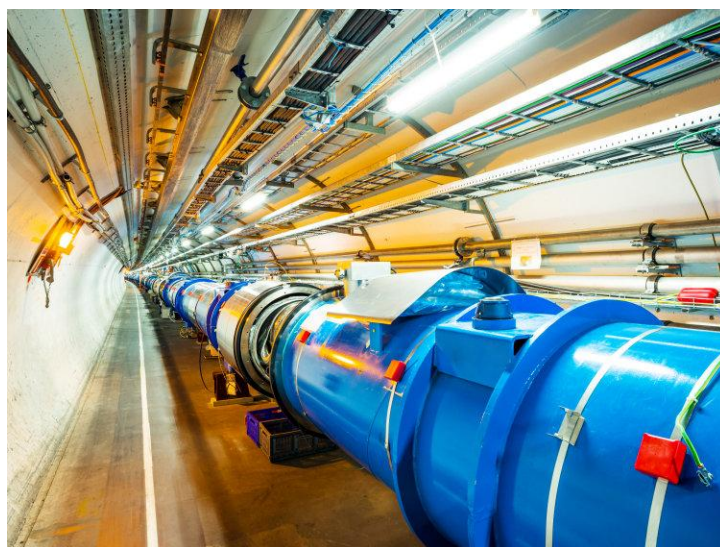
Εκτεταμένη χρήση των υπεραγωγίμων ηλεκτρομαγνητών γίνεται σήμερα στους μεγάλους επιταχυντές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της συμπεριφοράς των στοιχειωδών συστατικών της ύλης.

Η έρευνα μορίων υψηλής ενέργειας πρέπει να έχει τη δυνατότητα να επιτύχει επιταχύνσεις υποατομικών σωματιδίων σχεδόν στην ταχύτητα του φωτός. Οι υπεραγωγάμοι μαγνήτες καθιστούν κάτι τέτοιο δυνατό.

Το Κέντρο Πυρηνικών Μελετών και Ερευνών (CERN), μια κοινοπραξία διάφορων ευρωπαϊκών κρατών, διεξάγει τέτοιου είδους έρευνα με το Large Hardon Collider (LHC) που κατασκευάστηκε κατά μήκος των γάλλο-ελβετικών συνόρων. Σημαντικές είναι οι έρευνες και σε άλλα εργαστήρια παγκοσμίως.



Large Hardon Collider (LHC), CERN.

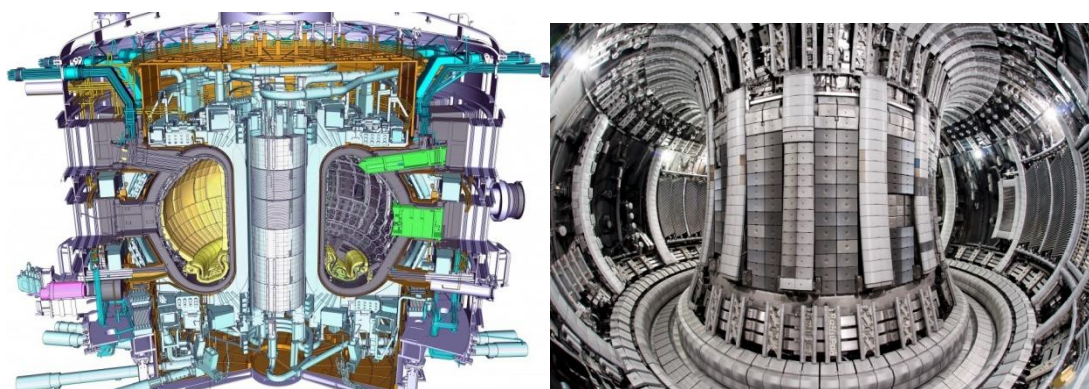


Υπεραγωγίμος μαγνήτης.

2.6.9 Πυρηνική Σύντηξη

Μεγάλη προσπάθεια γίνεται για να επιτευχθεί η ελεγχόμενη Πυρηνική Σύντηξη (Nuclear Fusion), δηλαδή η σύντηξη δύο πυρήνων υδρογόνου για να σχηματίσουν ένα πυρήνα ηλίου και αποδεσμεύοντας τεράστια ποσά ενέργειας. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει αυθόρμητα τόσο στον ήλιο, όσο και στη βόμβα υδρογόνου. Δεδομένου ότι υπάρχει μια σχεδόν απεριόριστη παροχή του υδρογόνου στη Γή, αυτή η θερμοπυρηνική διαδικασία θα μπορούσε να καταστεί μια σημαντική πηγή ενέργειας στο μέλλον. Στις μέρες μας οι εργασίες για τη σύντηξη βρίσκονται ακόμα στο επίπεδο της βασικής έρευνας, καθώς πρέπει να ξεπεραστούν κάποιες βασικές δυσκολίες. Για να ξεκινήσει η απελευθέρωση της ενέργειας, το φυσικό αέριο υδρογόνο πρέπει να θερμανθεί σε θερμοκρασίες της τάξης των μερικών δεκάδων εκατομμυρίων βαθμών, Αυτό το καυτό πλάσμα αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από πυρήνες υδρογόνου και ηλεκτρόνια (ισότοπα τριτίου), κάτι που φυσικά δεν μπορεί να διατηρηθεί σε δοχείο από κάποιο υλικό, αφού οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται είναι περίπου της τάξης των 10^8 K, όσο και στο κέντρο του Ήλιου. Ωστόσο, αφού έχουμε να κάνουμε με φορτισμένα σωματίδια, οι τροχιές τους μπορούν να καμφθούν με τη βοήθεια ενός μαγνητικού πεδίου. Ως εκ τούτου, τα σωματίδια είναι δυνατόν να κρατηθούν μέσα σε έναν κατάλληλο θάλαμο αντιδράσεως, παρά την υψηλή ταχύτητά τους εφαρμόζοντας πολύ ισχυρά μαγνητικά πεδία σε κατάλληλη γεωμετρία. Όμως τα απαιτούμενα πεδία είναι τόσο ισχυρά, ώστε μπορούν να δημιουργηθούν οικονομικά μόνο με τη χρήση υπεραγώγιμων μαγνητών.

Ο διεθνής πειραματικός θερμοπυρηνικός αντιδραστήρας ITER, είναι αντιδραστήρας τύπου Tokamak. Αποτελεί συνεργασία μεταξύ της Ε.Ε., της Ιαπωνίας, της Ρωσίας και των ΗΠΑ. Στόχος η κατασκευή ενός αντιδραστήρα σύντηξης ισχύος 400MW.



Πυρηνικός αντιδραστήρας σύντηξης τύπου Tokamak.

Κεφάλαιο 3^ο

Κρυσταλλική Δομή Υπεραγωγών Οξειδίου του Χαλκού

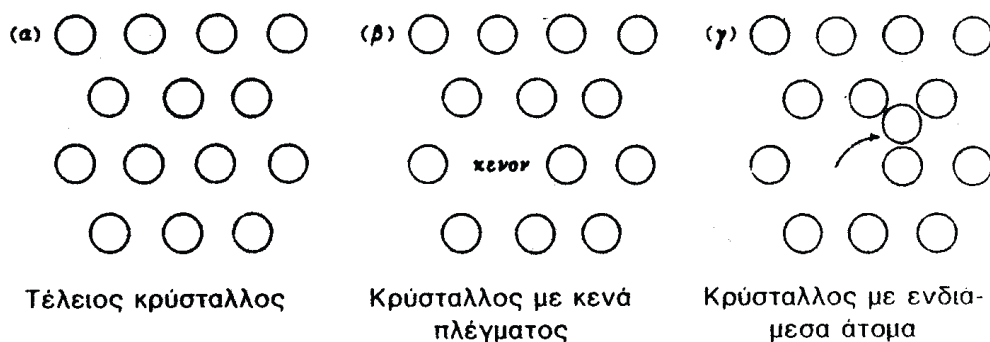
3.1 Αταξίες δομής - Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα μελετήσουμε την εξάρτηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών από τις ηλεκτρονικές αταξίες-ατέλειες της κρυσταλλικής τους δομής, η οποία αυτή εξάρτηση, αφορά και την υπεραγωγιμότητα.

Σχεδόν σε κάθε κρύσταλλο είτε υπάρχουν είτε μπορεί να δημιουργηθούν με διάφορους τρόπους αταξίες ή ατέλειες δομής. Σε κάθε θερμοκρασία πάνω από 0 βαθμούς Kelvin παρατηρείται μια μετακίνηση ιόντων από τις θέσεις τους στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Οι αταξίες αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- α) Αταξίες που δεν οδηγούν σε απόκλιση από τη στοιχειομετρία των κρυστάλλων.
- β) Αταξίες που οδηγούν σε απόκλιση από τη στοιχειομετρία. [10]



Αταξίες δομής. [10]

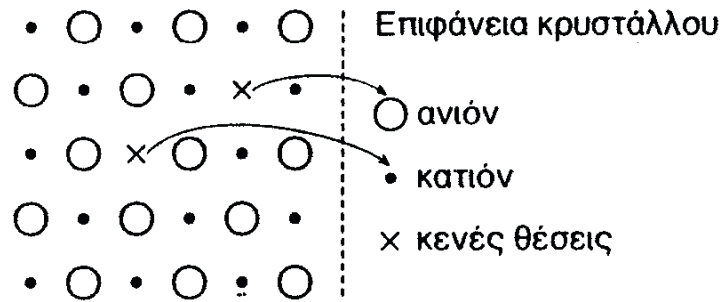
3.1.1 Αταξίες δομής που δεν οδηγούν σε απόκλιση από τη στοιχειομετρία

Σε στοιχειομετρικούς κρυστάλλους 2 τύποι αταξιών μπορεί να προκύψουν λόγω θερμοκρασιακών επιδράσεων:

- 1) Αταξίες Schottky (Schottky defects)
- 2) Αταξίες Frenkel (Frenkel defects)

3.1.1.1 Αταξίες Schottky

Οφείλονται σε μετακίνηση ανιόντων και κατιόντων προς την επιφάνεια των κρυστάλλων. Επειδή η μετακίνηση αφορά σε ζεύγη ανιόντων-κατιόντων, η στοιχειομετρική σχέση και η ηλεκτροουδετερότητα παραμένουν αναλλοίωτες.

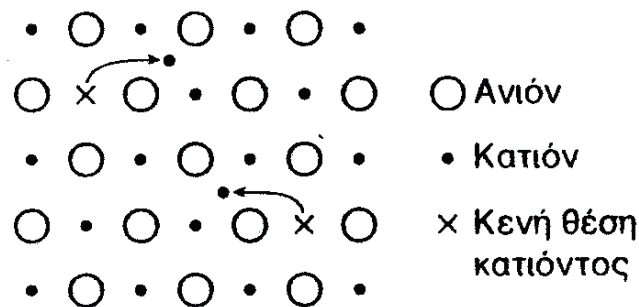


Αταξίες Schottky.

Οι αταξίες Schottky αφορούν περισσότερο σε ενώσεις με μεγάλο αριθμό ένταξης και όπου δεν υπάρχει στο πλέγμα αρκετός χώρος.

3.1.1.2 Αταξίες Frenkel

Οφείλονται στην μετακίνηση ανιόντων ή κατιόντων στις ενδιάμεσες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, αφήνοντας μία ή περισσότερες κενές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Αταξίες Frenkel.

Ο αριθμός των ενδιάμεσων θέσεων και των κενών θέσεων (οπών) είναι ο ίδιος.

Και σ' αυτή την περίπτωση, η στοιχειομετρία και η ηλεκτροουδετερότητα του κρυστάλλου δεν μεταβάλλονται. Τις περισσότερες φορές παρατηρείται μετακίνηση σε ενδιάμεσες θέσεις των κατιόντων, λόγω του μικρότερου μεγέθους τους από τα ανιόντα. [10]

Σε ενώσεις με μικρούς αριθμούς ένταξης, όπως π.χ. ZnS η κατεξοχήν μορφή αταξιών είναι τύπου «Frenkel».

Σε κάθε ιοντική σχέση μία είδους αταξία είναι η κυριαρχούσα. Και οι δύο τύποι αταξιών είναι αντιστρεπτοί. Η συγκέντρωση των αταξιών εξαρτάται από θερμοδυναμικά μεγέθη και όχι από την προϊστορία των κρυστάλλων (μη αντιστρεπτές αταξίες, π.χ. μηχανικές, όπως ρωγμές κ.λπ. εξαρτώνται από την προϊστορία του κρυστάλλου).

3.1.1.3 Εκτίμηση του αριθμού αταξιών ενός κρυσταλλικού πλέγματος σε μια T

Εφαρμόζοντας στατιστική θερμοδυναμική στα κρυσταλλικά πλέγματα και μη λαμβάνοντας υπ' όψη τις αλλαγές εντροπίας που είναι επακόλουθες των αταξιών, προκύπτει για αταξίες Schottky:

$$n_S = N \cdot \exp(-\Delta H_S/2RT)$$

όπου:

n_S = αριθμός αταξιών Schottky ανά μονάδα όγκου

N = αριθμός ιδανικών ιοντικών ζευγών

ΔH_S = ενθαλπία σχηματισμού 1 mol αταξιών Schottky σε $J \cdot mol^{-1}$

R = σταθερά αερίων = $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Για αταξίες Frenkel η αντίστοιχη σχέση είναι

$$n_F = \sqrt{N \cdot N^*} \cdot \exp(-\Delta H_F/2RT)$$

όπου:

n_F = αριθμός αταξιών Frenkel ανά μονάδα όγκου

N = ο ιδανικός αριθμός των ιοντικών θέσεων στο πλέγμα

N^* = ο συνολικός αριθμός των ενδοπλεγματικών θέσεων

ΔH_F = ενθαλπία σχηματισμού 1 mol αταξιών Frenkel σε $J \cdot mol^{-1}$

Όσο μικρότερο είναι το ΔH_S ή ΔH_F , τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός αταξιών που δημιουργείται σε μια θερμοκρασία.

Στις ανωτέρω αταξίες έχουμε μετακίνηση ιόντων και παρατηρείται ιοντική αγωγιμότητα των κρυστάλλων. [10]

3.1.2 Αταξίες δομής που οδηγούν σε απόκλιση από την στοιχειομετρία

3.1.2.1 Μη στοιχειομετρικά οξείδια – Ηλεκτρονικές αταξίες

Μη στοιχειομετρικά οξείδια

Η στοιχειομετρία είναι δύσκολο να επιτευχθεί και μπορεί να υπάρξει έλλειμμα ή περίσσεια μετάλλου στο κρυσταλλικό πλέγμα των δυαδικών ενώσεων μετάλλου-οξυγόνου (οξειδίων), όπως:

Περίσσεια μετάλλου:

Τύπος A (έλλειμμα οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα) MO_{1-x}
 Τύπος B (κατιόντα σε ενδιάμεσες θέσεις) $M_{1+x}O$

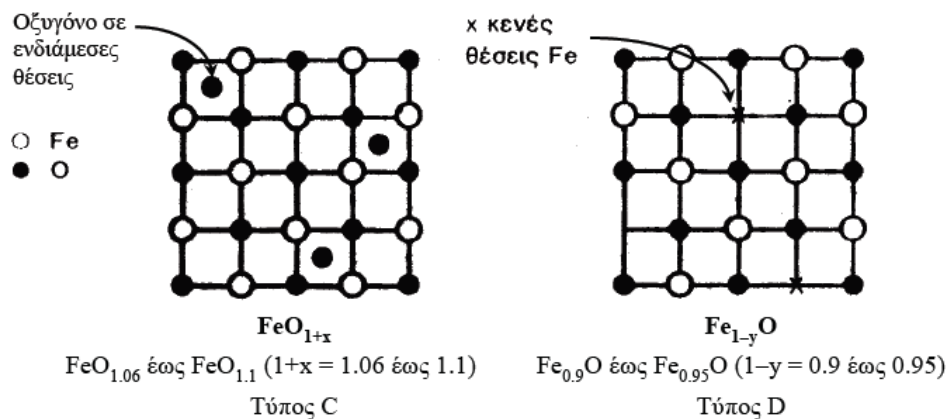
Έλλειμμα μετάλλου:

Τύπος C (ανιόντα σε ενδιάμεσες θέσεις) MO_{1+x}
 Τύπος D (έλλειμμα κατιόντων) $M_{1-x}O$

Όπως π.χ. στην περίπτωση του $Fe_{1.9}O_3$ (Τύπος D) ή $MnO_{2.1}$ (Τύπος C).

Τα «Μη στοιχειομετρικά οξείδια» και γενικά οι μη στοιχειομετρικές ενώσεις παίζουν μεγάλο ρόλο στην ηλεκτρονική (ημιαγωγοί, αγωγιμότητα ιόντων και ηλεκτρονίων). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, εξαρτώνται πολύ συχνά από τις ηλεκτρονικές αταξίες-ατέλειες της κρυσταλλικής δομής, που οδηγούν σε αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία.

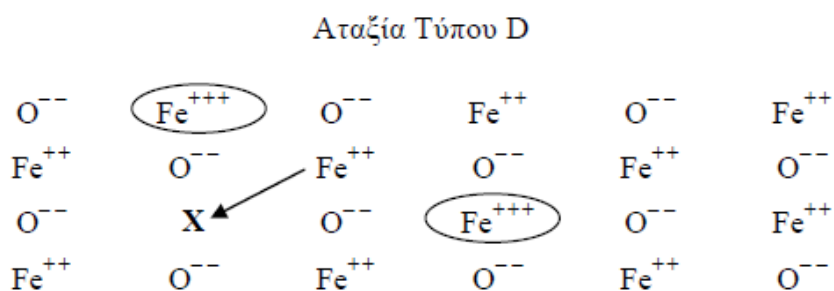
Προκύπτουν από την περίσσεια ή έλλειμμα ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός οξειδίου, οπότε δεν είναι πλέον η αναλογία κατιόντων προς ανιόντα ένας ακέραιος αριθμός, όπως 1:1, 1:2 ή 2:3 και υπάρχει ή περίσσεια οξυγόνου (π.χ. FeO_{1+x} , άτομα οξυγόνου έχουν διεισδύσει σε ενδιάμεσες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα), ή έλλειμμα μετάλλου (π.χ. $Fe_{1-y}O$, κενές θέσεις Fe στο πλέγμα). [10]



Αταξίες σε μη στοιχειομετρικά οξείδια.

Οι αταξίες C και D απαντώνται συχνά σε οξειδία ιοντικού δεσμού των στοιχείων μεταπτώσεως.

Λόγω της αρχής της ηλεκτροουδετερότητας που απαιτεί ισότητα της συνολικής ποσότητας θετικών και αρνητικών φορτίων σε ιοντικούς κρυστάλλους, εμφανίζεται σε περιπτώσεις περίσσειας ή ελλείμματος των ανιόντων, μια αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας ενός ποσοστού των κατιόντων, η οποία υπερκαλύπτει την αταξία δομής.



Σχηματική απεικόνιση της μετατόπισης ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του FeO.

Το φορτίο της κενής θέσης Fe^{++} στο κρυσταλλικό πλέγμα (X) συμψηφίζεται με την ύπαρξη 2 Fe^{+++} ιόντων. Από πλευράς χημικής σύστασης, έχουμε έλλειμμα μετάλλου $Fe_{0.9}O_1$ έως $Fe_{0.95}O_1$. [10]

Μετακίνηση ιόντων είναι δυνατή με τη μετακίνηση κατιόντων σε γειτονικές οπές κατιόντων.

Μετακίνηση ηλεκτρονίων είναι δυνατή όταν ένα Fe^{3+} ιόν προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από ένα γειτονικό Fe^{2+} , οπότε προκύπτει αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας → ηλεκτρονικές αταξίες.

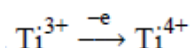
Μέσω του φαινομένου σήραγγος (tunneling), ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί στη θέση μιας οπής ηλεκτρονίου (έλλειψη ηλεκτρονίου → ύπαρξη οπής). Με αυτόν τον τρόπο έχουμε την μετακίνηση της οπής.

Συνεπώς, στις μη-στοιχειομετρικές ενώσεις, τα ευκίνητα ηλεκτρόνια και οι οπές στο εσωτερικό του κρυστάλλου, τα οποία προκύπτουν από την απόκλιση από την στοιχειομετρία, συνεισφέρουν στη μεταφορά του ηλεκτρισμού.

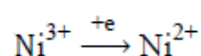
Αταξίες, όπου εμφανίζονται αλλαγές στην οξειδωτική βαθμίδα των κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα, ονομάζονται ηλεκτρονικές αταξίες (ανακαλύφθηκαν από τον Wagner) και ενώσεις που παρουσιάζουν ηλεκτρονικές αταξίες ονομάζονται ημιαγωγοί.

Π.χ. στο $\text{TiO}_{1.33}$ υπάρχει περίσσεια οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για την εξουδετέρωση του επιπλέον αρνητικού φορτίου αυξάνεται η συγκέντρωση των Ti^{3+} ιόντων έναντι των Ti^{2+} . Στη φάση « TiO_2 » εμφανίζεται στη στοιχειομετρία $\text{TiO}_{1.95}$ έλλειμμα οξυγόνου, με συνέπεια την αντικατάσταση των Ti^{4+} ιόντων με Ti^{3+} .

Τα ιόντα Ti^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα των Ti^{4+} στη φάση « TiO_2 » είναι ηλεκτρονικές αταξίες, διότι μπορούν εύκολα να δώσουν ηλεκτρόνια.



Η αντίθετα να προσλάβουν ηλεκτρόνια στην περίπτωση του NiO , όπου τα Ni^{3+} που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα μετατρέπονται σε Ni^{2+} .



Επειδή η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και των οπών ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγάλη, εμφανίζονται ακόμα και με μικρές αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία, ηλεκτρικά φαινόμενα. [10]

3.1.2.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός κρυστάλλου

Η αγωγιμότητα ενός κρυστάλλου, σ , δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = n \cdot Z \cdot e \cdot \mu$$

όπου:

σ = ιοντική αγωγιμότητα ή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιακή).

n = ο αριθμός των φορτίων ανά μονάδα όγκου.

$Z \cdot e$ = το φορτίο τους, που εκφράζεται ως πολλαπλάσιο του φορτίου ενός ηλεκτρονίου e .

$e = 1.602189 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ($\text{C} = \text{Coulomb}$).

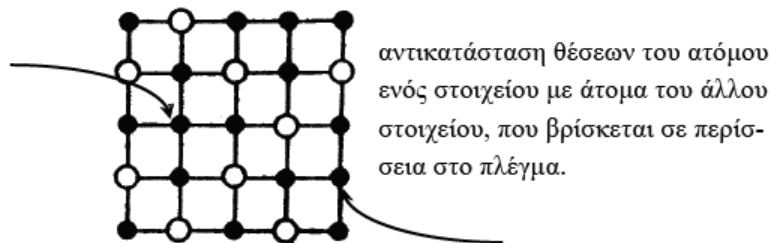
μ = κινητικότητά τους (ταχύτητά τους σ' ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο).

	Υλικό	Αγωγιμότητα ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)
Ιοντικοί αγωγοί	Ιοντικοί κρύσταλλοι	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	Στερεοί ηλεκτρολύτες	$10^{-1} - 10^3$
	Υγροί ηλεκτρολύτες	$10^{-1} - 10^3$
Ηλεκτρονιακοί αγωγοί	Μέταλλα	$10^3 - 10^7$
	Ημιαγωγοί	$10^{-3} - 10^4$
	Μονωτές	$< 10^{-10}$

Χαρακτηριστικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας ($\text{S} = \text{siemens} = \text{ohm}^{-1}$)

Τα ιόντα έχουν πολύ μικρή κινητικότητα σε σύγκριση με τα ηλεκτρόνια, επομένως οι ιοντικοί κρύσταλλοι έχουν μικρό σ σε σχέση με τα μέταλλα.

Μια ακόμη περίπτωση αταξίας, η οποία απαντάται όμως μόνον στα κράματα, είναι η παρακάτω:

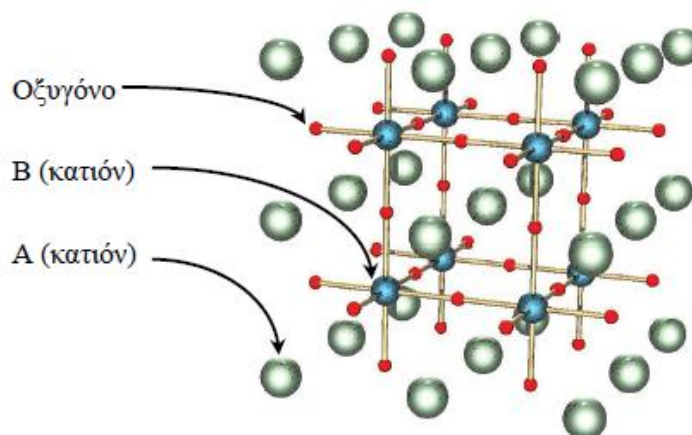


Αταξία δομής σε κράματα.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να λάβει χώρα όταν τα άτομα των 2 στοιχείων είναι περίπου του ίδιου μεγέθους και αφορά σε άτομα και όχι ιόντα (π.χ. Ag-Au). Στην περίπτωση ιόντων, οι απωθητικές δυνάμεις θα ήταν πολύ ισχυρές και θα προέκυπτε έντονη παραμόρφωση στο πλέγμα. [10]

3.1.3 Δομή Περοβσκίτη

Ένα είδος κρυσταλλικής δομής των μικτών οξειδίων είναι η δομή περοβσκίτη ABO_3 . Στην ιδανική της μορφή η δομή των περοβσκιτών είναι κυβική, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, όπου οι μικρές σφαίρες παριστούν τα άτομα οξυγόνου, οι μεγάλες σφαίρες το κατιόν A που είναι και μεγαλύτερο σε μέγεθος, και οι μεσαίες το B κατιόν.



Κυβική κρυσταλλική δομή περοβσκίτη.

Τα μικτά οξειδία με δομή περοβσκίτη παρουσιάζουν σημαντικές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως η κολοσσιαία μαγνητοαντίσταση, ο φερροηλεκτρισμός, η μικτή ηλεκτρονική και ιοντική αγωγιμότητα και η υπεραγωγιμότητα, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθιστώντας τα κατάλληλα για προηγμένες εφαρμογές όπως αισθητήρες, ηλεκτρόδια σε κελιά καύσης, συσκευές μαγνητικές αποθήκευσης και άλλα. [10]

Οι προηγμένες αυτές ιδιότητες μπορούν να επιτευχθούν με την μερική αντικατάσταση του κατιόντος A από ένα κατιόν με μικρότερη ιοντική ακτίνα ή αριθμό οξείδωσης, ή με την χρήση στοιχείων μετάπτωσης στην B θέση. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται αταξίες λόγω έλλειψης ή περίσσειας ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης, οι οποίες οδηγούν σε αποκλίσεις από την στοιχειομετρία και από την κυβική δομή προς τετραγωνική, ορθορομβική ή ρομβοεδρική.

Τότε, λόγω της αρχής της ηλεκτρουδετερότητας, που απαιτεί ισότητα της συνολικής ποσότητας αρνητικών και θετικών φορτίων σε ιοντικούς κρυστάλλους, εμφανίζεται μια αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας ενός ποσοστού των κατιόντων η οποία υπερκαλύπτει την αταξία δομής. Οι αταξίες αυτού του τύπου απαντώνται συχνά σε μικτά οξειδία των στοιχείων μετάπτωσης.

Στα μη στοιχειομετρικά οξειδία αυτά, μετακίνηση ηλεκτρονίων είναι δυνατή μεταξύ των ιόντων του στοιχείου μετάπτωσης που βρίσκονται σε διαφορετική οξειδωτική βαθμίδα. Μετακίνηση ιόντων είναι δυνατή με τη μετακίνηση κατιόντων σε γειτονικές σπές κατιόντων.

Εν κατακλείδι, τα μη στοιχειομετρικά οξειδία και γενικά οι μη στοιχειομετρικές ενώσεις, παίζουν μεγάλο ρόλο στην αγωγιμότητα ιόντων και ηλεκτρονίων. Οι δημιουργούμενες αταξίες λόγω έλλειψης ή περίσσειας ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα της εκάστοτε ένωσης, οδηγούν σε αποκλίσεις από την αρχική στοιχειομετρία.

Τα προαναφερθέντα θεωρητικά στοιχεία σχετικά με τις αταξίες δομής και κυρίως όσον αφορά τις αταξίες, όπου εμφανίζονται αλλαγές στην οξειδωτική βαθμίδα των κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα και ονομάζονται ηλεκτρονικές αταξίες, μας βοηθούν να κατανοήσουμε κάποιους βασικούς μηχανισμούς αγωγιμότητας και θα μας είναι χρήσιμα στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής και των ιδιοτήτων των υπεραγώγιμων υλικών και συγκεκριμένα του συστήματος BSCCO.

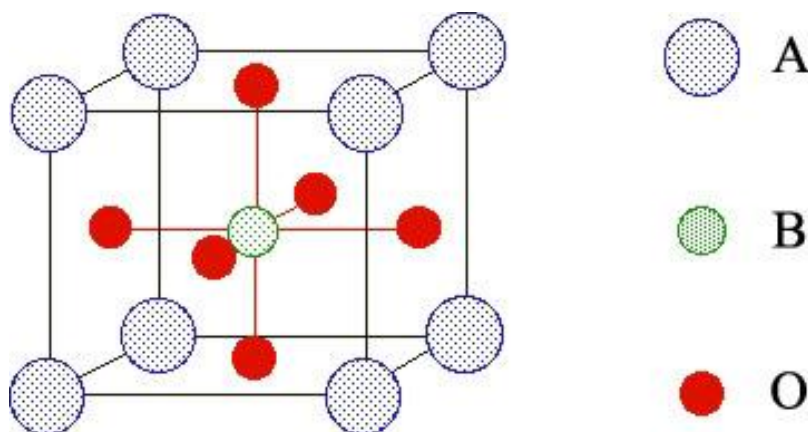
3.2 Δομή και ταξινόμηση υπεραγωγίων κεραμικών υλικών (HTS)

Οι υπεραγωγοί οξειδίων του Cu (cuprates) εμφανίζουν δομές που σχετίζονται στενά με την δομή του απλού περοβσκίτη και εμφανίζουν κρυσταλλική δομή η οποία περιέχει επίπεδα CuO_2 που διαχωρίζονται από ένα ή περισσότερα μη-υπεραγωγία επίπεδα.

Με βάση την κρυσταλλογραφική τους δομή, τα υπεραγωγία κεραμικά υλικά κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες:

(α) Τύπου $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

Αυτά τα οξείδια ανήκουν στην οικογένεια του απλού κυβικού περοβσκίτη τύπου ABO_3 . Η προσθήκη κάποιου ποσοστού K ($x=0,25$) έχει σαν αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της δομής του περοβσκίτη και την αύξηση της μέσης οξειδωτικής βαθμίδας του Bi, λόγω της μερικής υποκατάστασης του Ba. [8]

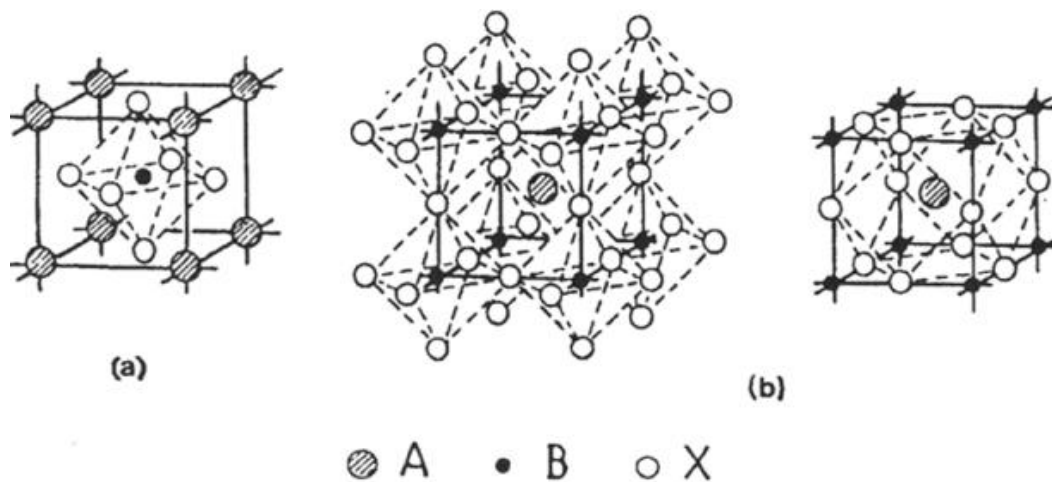


Κρυσταλλική δομή απλού κυβικού περοβσκίτη, τύπου ABO_3 .

(β) Cu-O υπεραγωγία υλικά (cuprates)

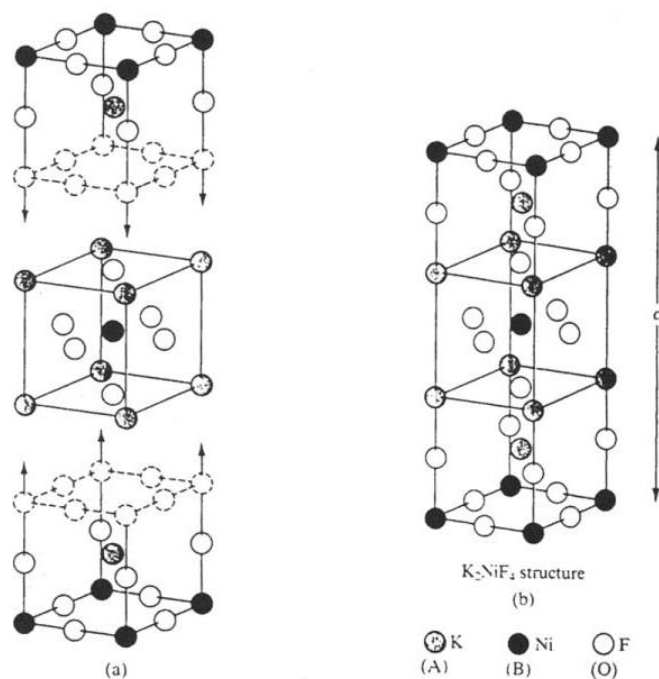
3.2.1 Σύστημα La-Ba-Cu-O

Αυτό το υπεραγωγίο υλικό έχει κρυσταλλική δομή όμοια με αυτή του K_2NiF_4 , το οποίο είναι στοιχείο με δομή περοβσκίτη πολλαπλών επιπέδων. Η δομή του περοβσκίτη πήρε το όνομά της από το ομώνυμο ορυκτό, τον περοβσκίτη, CaTiO_3 και είναι πολύ κοινή κρυσταλλική δομή στα φυσικά ορυκτά, καθώς και στα βιομηχανικά κεραμικά. Πολλές ενώσεις του γενικευμένου τύπου ABX_3 (X: O,F,S) υιοθετούν αυτόν τον τύπο κρυσταλλικής δομής. Ο λεγόμενος περοβσκίτης τύπου-A, είναι αυτός στον οποίο το κεντρικό κατιόν A (Ca) πλαισιώνεται από 8 κατιόντα B (Ti), τοποθετημένα στις γωνίες του κύβου και από 12 ανιόντα X (O), στο μέσον των ακμών του κύβου. Λαμβάνοντας υπόψη το κατιόν B ως κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας, προκύπτει η δομή του περοβσκίτη τύπου-B. [9]



(a) Τύπου-B και (b) Τύπου-A κρυσταλλικές δομές περοβσκίτη.

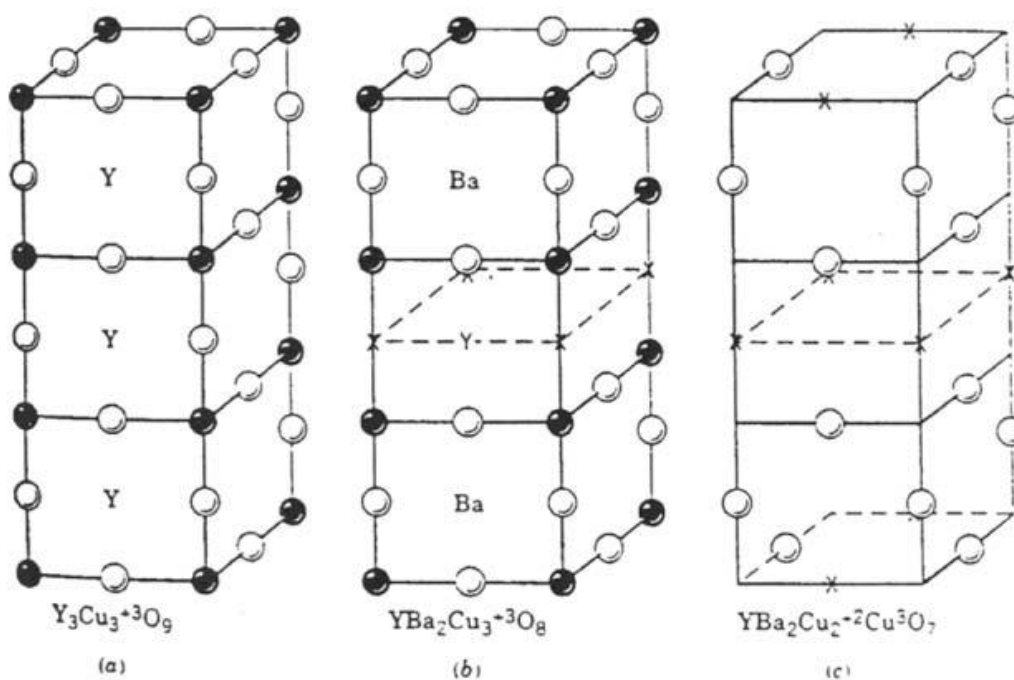
Η κρυσταλλική δομή του K_2NiF_4 και συνεπώς του $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ μπορεί να χωριστεί σε τρεις υπομονάδες: την κεντρική μοναδιαία κυψελίδα, η οποία έχει κρυσταλλική δομή περοβσκίτη τύπου-B, η οποία τίθεται ανάμεσα σε δύο (στην κορυφή και στο κάτω μέρος) μοναδιαίες κυψελίδες περοβσκίτη τύπου-A, στις οποίες λείπουν τα διακεκομμένα ατομικά επίπεδα, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Τα άτομα του La και του Ba έχουν παρεμφερείς διαστάσεις και συνεπώς κατανέμονται στις θέσεις A (K) του πλέγματος, ενώ τα άτομα του Cu καταλαμβάνουν τις θέσεις B (Ni) του πλέγματος. Η μοναδιαία κυψελίδα του $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ χαρακτηρίζεται από τετραγωνική κρυσταλλική δομή με πλεγματικές παραμέτρους $a=b=0.378\text{nm}$ και $c=1.32\text{nm}$. [9]



K_2NiF_4 ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$), δομή όμοια με τη δομή περοβσκίτη πολλαπλών επιπέδων.

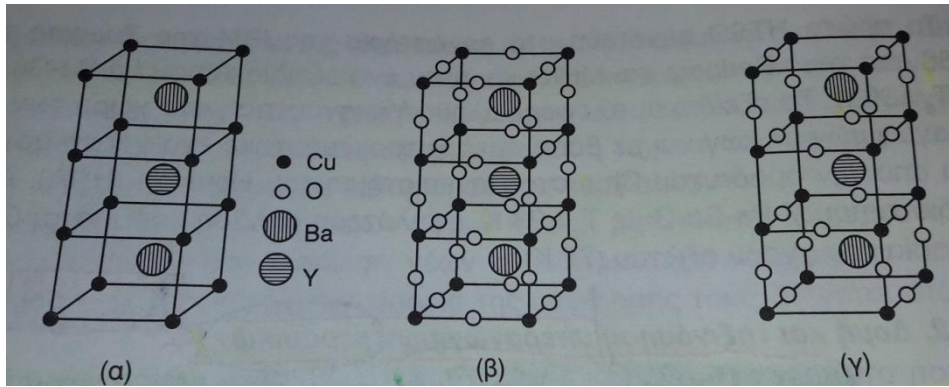
3.2.2 Σύστημα Y-Ba-Cu-O

Η κρυσταλλική δομή του υπεραγωγίου οξειδίου $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, βασίζεται στην τριπλή μοναδιαία κυψελίδα περοβσκίτη της χημικής ένωσης $\text{Y}_3\text{Cu}_3\text{O}_9$. Αν δύο από τα τρία ιόντα Y^{3+} υποκατασταθούν από ιόντα Ba^{2+} , τότε προκύπτει η κρυσταλλική δομή του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Για λόγους ηλεκτρουδετερότητας, η μετακίνηση ενός ανιόντος οξυγόνου O^{2-} , είναι απαραίτητη, προκαλώντας τη δημιουργία κενών θέσεων γύρω από το κεντρικό ιόν του υτρίου. Ο κύριος λόγος ύπαρξης υπεραγωγιμότητας σε αυτό το οξείδιο του χαλκού, είναι η παρουσία ιόντων τρισθενούς χαλκού Cu^{3+} . Στην χημική ένωση 123-YBCO, σχεδόν το ένα τρίτο των ιόντων χαλκού βρίσκονται στην +3 κατάσταση σθένους, μειώνοντας περαιτέρω το περιεχόμενο σε οξυγόνο, καταλήγοντας στην κρυσταλλική δομή $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται θετικές οπές στα CuO_2 στρώματα και το φορτίο άγεται από τις θετικές οπές \rightarrow p-τύπου υπεραγωγός. Οι επιπρόσθετες κενές θέσεις σχηματίζονται στην κορυφή και στο κάτω μέρος των ατομικών επιπέδων Cu, έχοντας ως αποτέλεσμα την κρυσταλλική δομή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα στην εικόνα (c). [9]



Προέλευση της κρυσταλλικής δομής τριπλού περοβσκίτη $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Συνεπώς το οξείδιο αυτό έχει δομή τριπλού περοβσκίτη, τρία κύτταρα στοιβαγμένα με κεντρικά άτομα Ba, Y, Ba, του οποίου συγκριτικά με την ιδανική μορφή, λείπουν 2 άτομα οξυγόνου. Το κεραμικό αυτό υλικό, όταν περιέχει 6-6,5 άτομα οξυγόνου ανά στοιχειώδες κύτταρο είναι ημιαγωγίμο και η οξειδωτική βαθμίδα του Cu είναι +2. Από 6,5-7 άτομα οξυγόνου ανά στοιχειώδες κύτταρο αυξάνεται η μέση οξειδωτική βαθμίδα του Cu από +2 σε +3, με αποτέλεσμα ορισμένα άτομα Cu της θέσης (2) να αντικαθίστανται από άτομα Cu με οξειδωτική βαθμίδα +3. Η αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας του Cu(2) είναι κρίσιμη για τις υπεραγωγίμες ιδιότητες του οξειδίου. [8]



Δομή υπεραγωγού Y-Ba-Cu-O. (α) Θέσεις μετάλλων. (β) Ιδανικό κύτταρο υποθετικού $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ υπεραγωγού. (γ) Ιδανική δομή $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ υπεραγωγού. [8]

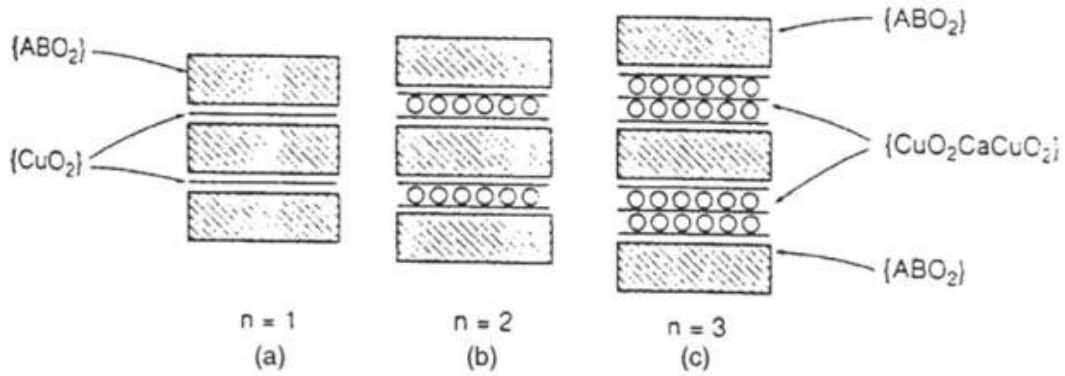
3.2.3 Σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O (και Tl-Ba-Ca-Cu-O)

Όσον αφορά την κρυσταλλική δομή, πιο περίπλοκοι υπεραγωγοί βρέθηκαν στα συστήματα Bi-Sr-Ca-Cu-O και Tl-Ba-Ca-Cu-O. Αυτές οι δομές δημιουργούνται από την κατασκευή δομών περοβσκίτη σε συνδυασμό με δομές τύπου ορυκτού άλατος (NaCl). Τα οξείδια των ανωτέρω συστημάτων είναι μέλη των ομόλογων σειρών με γενικευμένο τύπο $\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Tl}$, $\text{B} = \text{Sr}, \text{Ba}$, $n = 1, 2, 3$) και η μοναδιαία κυψελίδα τους είναι κατασκευασμένη από την αλληλουχία ατομικών επιπέδων ως εξής: $(\text{ABO}_2)_2 - \text{Ca}_{n-1} - (\text{CuO}_2)_n$. Η παρένθεση των ατομικών επιπέδων ασβεστίου Ca, λαμβάνει χώρα μεταξύ των επιπέδων CuO_2 . Τα μέλη των αντίστοιχων ομόλογων σειρών μπορούν να χαρακτηριστούν συνοπτικά από την τιμή του n ως εξής: Για $n=1$ έχουμε την 2201 φάση, για $n=2$ έχουμε την 2212 φάση και για $n=3$ έχουμε την 2223 φάση.

Για $n=1$, έχουμε: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($T_c = 10 \text{ K}$, $a = 0.536 \text{ nm}$, $b = 0.537 \text{ nm}$, $c = 2.462 \text{ nm}$). Η φάση σχηματίζεται από την αλληλουχία στοιβαξης των $\text{BiSrO}_2 - \text{CuO}_2 - \text{BiSrO}_2$ ατομικών επιπέδων.

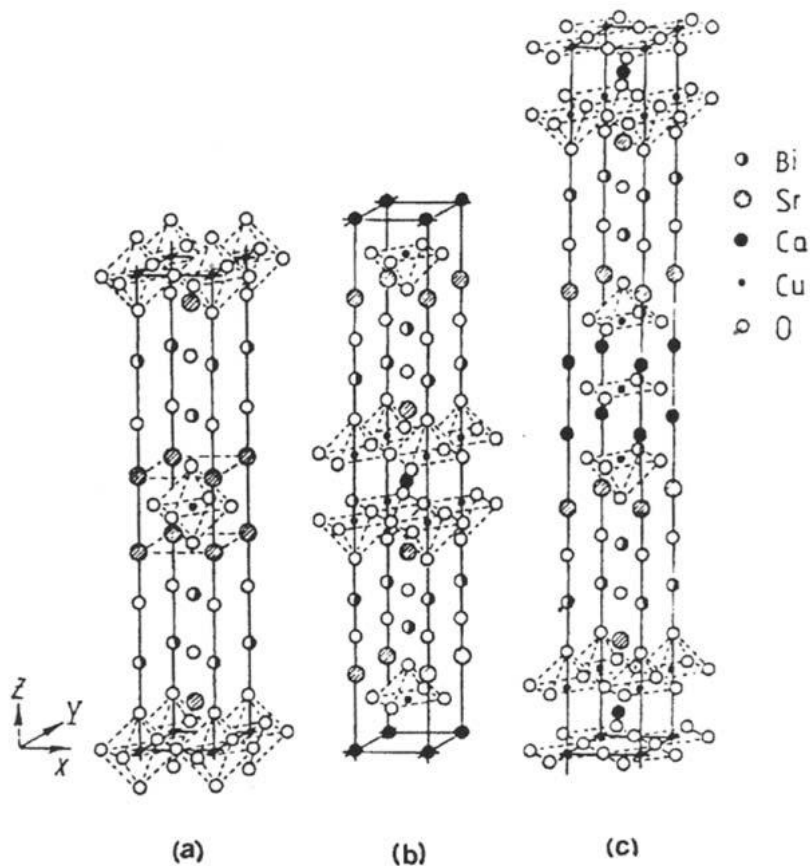
Για $n=2$, έχουμε: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 85 \text{ K}$, $a = 0.540 \text{ nm}$, $b = 0.542 \text{ nm}$, $c = 3.093 \text{ nm}$). Η φάση σχηματίζεται από την $\text{BiSrO}_2 - \text{Ca}(\text{CuO}_2)_2 - \text{BiSrO}_2$ αλληλουχία στοιβαξης ατομικών επιπέδων.

Για $n=3$, έχουμε: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_c = 110 \text{ K}$, $a = 0.539 \text{ nm}$, $b = 0.540 \text{ nm}$, $c = 3.70 \text{ nm}$). Η φάση σχηματίζεται από την $\text{BiSrO}_2 - \text{Ca}_2(\text{CuO}_2)_3 - \text{BiSrO}_2$ αλληλουχία στοιβαξης ατομικών επιπέδων. [9]



Σχηματική παρουσίαση sandwich δομών του οξειδίου CuO_2 με ενδιάμεσα στρώματα με δομή ορυκτού άλατος: (α) απλό στρώμα CuO_2 , (β) διπλό στρώμα CuO_2CaCuO_2 και (γ) τριπλό στρώμα $CuO_2CaCuO_2CaCuO_2$. [9]

Συνεπώς το σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O χαρακτηρίζεται από μια δομή sandwich που αποτελείται από επίπεδα τύπου $(ABO_2)_2$ ($A=Ti, Bi$ και $B=Ba, Sr$), σε συνδυασμό με επίπεδα CuO_2 ή με επίπεδα τύπου CuO_2CaCuO_2 . Η εναλλαγή των επιπέδων CuO_2 γίνεται, κατά το παραπάνω σχήμα, με παρεμβολή επιπέδων ABO_2 , τα οποία εμφανίζουν κρυσταλλική δομή ισοδύναμη αυτής του ορυκτού άλατος NaCl. Η οξειδωτική βαθμίδα του χαλκού παραμένει +2 και η μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει από τα επίπεδα CuO_2 . [8]

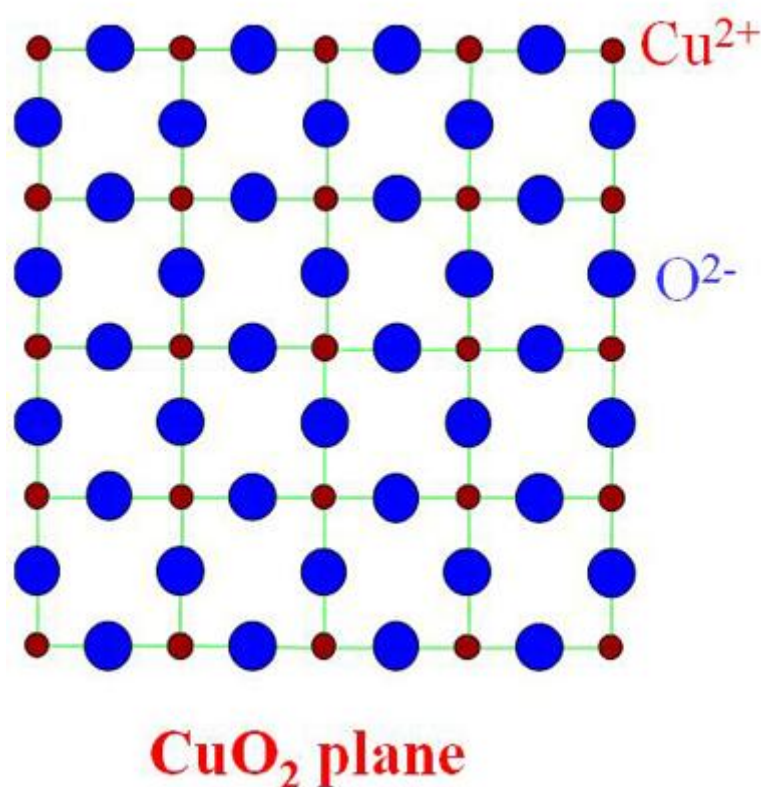


Θεμελιώδεις μοναδιαίες κυψελίδες των φάσεων: (a) 2201 (b) 2212 (c) 2223.

Ο μηχανισμός επίτευξης της υπεραγωγιμότητας σε αυτές τις φάσεις, προκαλείται κατά βάση από την ύπαρξη επιπρόσθετων ατόμων οξυγόνου ή ατελειών, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο θετικές οπές στα CuO_2 επίπεδα.

Τα υπεραγωγία οξειδία υψηλών θερμοκρασιών εγκαινίασαν μια νέα εποχή στην υπεραγωγιμότητα, την λεγόμενη εποχή των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών. Η ανισότροπη κρυσταλλική δομή αυτών των κεραμικών, η οποία αποτελείται από το στοιβάγμα ατομικών επιπέδων CuO_2 και τα οποία χωρίζονται από ατομικά επίπεδα οξειδίων αλκαλικών γαιών ή σπάνιων γαιών, παρέχει μια επίσης ανισοτροπία στις υπεραγωγίμες ιδιότητές τους. Η μεταφορά του ρεύματος είναι ευκολότερη μέσω των ab επιπέδων, παρά στον άξονα c .

Τα ενδιάμεσα επίπεδα οξειδίων δρουν ως 'δεξαμενές φορτίου', αλλάζοντας συνεπώς την απόσταση μεταξύ των επιπέδων CuO_2 και πιο σημαντικά, ελέγχοντας με αυτόν τον τρόπο την συγκέντρωση των οπών μέσα στα ατομικά επίπεδα CuO_2 . [9]



Ατομικό επίπεδο CuO_2 (CuO_2 plane).

3.2.3.1 Μέθοδος Χημικής Σύνθεσης - Αντίδραση Στερεάς Κατάστασης

Παρά το γεγονός πως η μέθοδος στερεάς κατάστασης χρησιμοποιείται ευρέως για την σύνθεση των υπεραγωγίων οξειδίων του χαλκού με βάση το βισμούθιο, δηλαδή το σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O, είναι γενικώς δύσκολο, ακόμη και αδύνατο να παραχθεί μόνο μια φάση του υλικού. Η 2201 φάση ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$) είναι περισσότερο σταθερή στους 810°C , ενώ η φάση 2212 (low- T_c $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) γίνεται σταθερή περίπου στους 840°C . Η φάση 2223 (high- T_c $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) γίνεται επικρατούσα φάση κοντά στη θερμοκρασία τήξης, δηλαδή κοντά στους 850°C και μετά από θερμική επεξεργασία για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, που ποικίλλει από μερικές μέρες μέχρι και λίγες εβδομάδες.

Η 2212 φάση φαίνεται να είναι περισσότερο σταθερή συγκρινόμενη με τις άλλες φάσεις του συστήματος Bi-Sr-Ca-Cu-O. Πρέπει να σημειωθεί, πως ένα από τα κυρίαρχα προβλήματα της συνθετικής διαδικασίας, είναι ο πτητικός, ευεξάτμιστος χαρακτήρας της χημικής ένωσης Bi_2O_3 , η οποία αρχίζει να λιώνει στους 830°C .

Θερμαινόμενο πάνω από αυτήν την θερμοκρασία, το Bi_2O_3 αρχίζει να εξατμίζεται και συνεπώς οι προκαλούμενες στοιχειομετρικές μεταβολές οδηγούν σε μικρές ανομοιογένειες και στην παρουσία οξειδίων που δεν αντέδρασαν κατά την πυροσυσσωμάτωση. Επειδή αυτό το σύστημα περιέχει πολλά κατιόντα, αντιδράσεις οι οποίες συνέβησαν μερικώς μεταξύ ζευγών μεταλλικών οξειδίων, μπορεί να οδηγήσουν σε φάσεις με προσμίξεις και στην επιμόλυνση του τελικού υλικού.

Σύμφωνα με την προτεινόμενη τεχνική αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η οποία ονομάζεται μέθοδος αντίδρασης μήτρας, ο αριθμός των αντιδρώντων ελαττώνεται, όταν αντιδράσει η μήτρα οξειδίων η οποία αποτελείται από ένα μείγμα οξειδίων CaCO_3 , CuO και SrCO_3 με το Bi_2O_3 . Η διακύμανση της θερμοκρασίας θέρμανσης βρίσκεται μεταξύ των 810°C και 850°C και για ελάχιστη χρονική διάρκεια τις 48 ώρες. Συνεχής ψύξη στον αέρα στην θερμοκρασία δωματίου έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό της 2212 ή 2223 φάσης με T_c 85K και 110K αντίστοιχα. Η μερική τήξη του μείγματος για μικρό χρονικό διάστημα 5-10 λεπτών, μπορεί να οδηγήσει στον ταχύ σχηματισμό των 2212 και 2223 φάσεων.

Η προσθήκη μολύβδου στη μορφή PbO , ευνοεί την κινητική της αντίδρασης για τον σχηματισμό των 2212 και 2223 φάσεων. Το βισμούθιο υποκαθίσταται μερικώς από τον μόλυβδο, σχηματίζοντας ένα υπεραγωγίο στερεό διάλυμα, ενώ ο σχηματισμός της επονομαζόμενης υγρής φάσης Ca_2PbO_4 με σημείο τήξης περίπου τους 800°C , αποτελεί ένα καταλυτικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των κρυστάλλων της υπεραγωγίμης φάσης 2223. Χρησιμοποιώντας αναλογία Bi/Pb ίση με 1.6/0.4, επιτυγχάνεται η παραγωγή ενός υλικού σχεδόν μονοφασικού, της φάσης 2223 με θερμική επεξεργασία κοντά στους 870°C για 5 μέρες, χρησιμοποιώντας την τεχνική αντίδρασης στερεάς κατάστασης. [9]

3.3 Η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας στο σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O

Με σκοπό την εύρεση υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας, οι επιστήμονες στράφηκαν στην αναζήτηση άλλων κλάσεων οξειδίων τα οποία δεν περιείχαν σπάνιες γαίες, όπως συνέβαινε στο σύστημα Y-Ba-Cu-O που είδαμε. Αυτό οδήγησε στη μελέτη υπεραγωγίων συστημάτων οξειδίων τα οποία περιλαμβάνουν άλλα τρισθενή ιόντα. Ανακαλύφθηκε έτσι μια νέα κλάση υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας στο σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O, το οποίο δεν περιέχει σπάνιες γαίες στη δομή του.

Για την αναζήτηση νέων υπεραγωγίων υλικών υψηλής θερμοκρασίας ακολουθήθηκε η εξής πορεία αναζήτησης:

1. Τα υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγία οξειδία έχουν μια πολυεπίπεδη δομή περοβσκίτη η οποία αποτελείται από ιόντα με ηλεκτρικό φορτίο 3^+ , 2^+ και οξειδία του χαλκού, όπως ακριβώς το σύστημα YBCO και το σύστημα LBCO που είχαν ήδη ανακαλυφθεί. Συγκεκριμένα το ιόν του χαλκού έχει περιττό σθένος και η ακτίνα των τρισθενών και δισθενών ιόντων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του ιόντος χαλκού.
2. Ως τρισθενή, (3^+) ιόντα με μεγάλη ιοντική ακτίνα, έχουμε το βισμούθιο (Bi), το αντιμόνιο (Sb), το ίνδιο (In), το θάλλιο (Tl) και άλλα, εκτός των στοιχείων των σπανίων γαιών. Από αυτά τα ιόντα, το βισμούθιο ήταν πολύ πιθανό, καθώς ο υπεραγωγός $\text{Ba}(\text{BiPb})\text{O}_3$ προϋπήρχε σε οξειδία βισμούθιου και το βισμούθιο είναι κατάλληλο για το σχηματισμό πολυεπίπεδης δομής. Όσον αφορά τα δισθενή (2^+) ιόντα, οι αλκαλικές γαίες είναι κατάλληλες για το σχηματισμό δομής περοβσκίτη με το χαλκό.
3. Μια ιδέα με καταλυτικό ρόλο ήταν πως η απόσταση μεταξύ των ιόντων χαλκού Cu-Cu στο CuO_2 επίπεδο, παίζει σημαντικό ρόλο στην κρίσιμη θερμοκρασία T_c . Για να προσαρμόσουμε την απόστασή τους ακριβώς, η συνύπαρξη των δισθενών (2^+) ιόντων όπως στροντίου (Sr) και ασβεστίου (Ca), βαρίου (Ba) και ασβεστίου (Ca) και άλλων παρομοίων είναι απαραίτητη.
4. Οι συνθέσεις των μεταλλικών ιόντων υπακούουν σε απλές ακέραιες αναλογίες όπως 1111, 1112 κ.ο.κ. [11]

Ένα στοιχείο κλειδί για την επίτευξη υπεραγωγιμότητας υψηλής θερμοκρασίας στα οξειδία του βισμούθιου, (σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O), είναι η απαραίτητη συνύπαρξη των δύο στοιχείων αλκαλικών γαιών, στροντίου (Sr) και ασβεστίου (Ca). Το ιόν του ασβεστίου (Ca) δίνει τη δυνατότητα στα επίπεδα του CuO_2 να στοιβάζονται, γεγονός το οποίο είναι υπεύθυνο για την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c .

Για αρχή, οι επιστήμονες δοκίμασαν τη συνύπαρξη δύο στοιχείων αλκαλικών γαιών για να προσαρμόσουν την απόσταση των ιόντων χαλκού Cu-Cu, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το αποτέλεσμα όμως ήταν πέρα από τις προσδοκίες τους. Κάποιες φορές μια απροσδόκητη συμπεριφορά οδηγεί στη μεγάλη ανακάλυψη.

Το σημείο κλειδί, δηλαδή το στοίβαγμα των επιπέδων CuO_2 από τα ιόντα ασβεστίου (Ca), έπαιξε σημαντικό ρόλο και στην ανακάλυψη νέων υπεραγώγιμων οξειδίων υψηλών θερμοκρασιών, όπως των Tl-Ba-Ca-Cu-O, Pb-Sr-Ca-Cu-O, Hg-Ba-Ca-Cu-O και άλλων μετά την ανακάλυψη του συστήματος Bi-Sr-Ca-Cu-O. Επίσης η ανακάλυψη αυτή, παρακίνησε πολλούς ερευνητές να έχουν ελπίδες για την ανακάλυψη μιας χημικής ένωσης με ακόμη μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία.

Πριν την ανακάλυψη του συστήματος Bi-Sr-Ca-Cu-O, το οξείδιο Bi-Sr-Cu-O, το οποίο δεν περιλαμβάνει ασβέστιο (Ca), είχε ανακαλυφθεί από τον Michel. Όμως, οι τιμές της κρίσιμης θερμοκρασίας του ήταν πολύ χαμηλές, γύρω στους 8-20 K. Για να παρατηρηθεί υπεραγωγιμότητα υψηλής θερμοκρασίας, η συνύπαρξη στροντίου (Sr) και ασβεστίου (Ca) στο σύστημα Bi-Sr-Ca-Cu-O, είναι απολύτως απαραίτητη. [11]

3.4 Η κρυσταλλική δομή του Bi-Sr-Ca-Cu-O

Υπάρχουν κάποια εμφανή χαρακτηριστικά στις δομές των υπεραγώγιμων οξειδίων υψηλής θερμοκρασίας. Το πρώτο είναι, πως τα είδη των συστατικών στοιχείων τους είναι πολλά σε αριθμό, τουλάχιστον 4.

Το δεύτερο είναι πως οι κρυσταλλικές δομές τους είναι νέας μορφής. Φαίνεται πως είναι μάλλον περίπλοκες, αλλά υπάρχει ένα κοινό δομικό στοιχείο, τα επίπεδα CuO_2 , στα οποία το υπεραγώγιμο ρεύμα ρέει. Τα ατομικά επίπεδα του υπόλοιπου μέρους, τα οποία θέτουν ανάμεσά τους τα CuO_2 επίπεδα, παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο, καθώς φιλοξενούν επιπρόσθετα άτομα οξυγόνου ή ατέλειες, γεγονός που οδηγεί σε αποκλίσεις από την στοιχειομετρία και ακολούθως σε αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας ενός ποσοστού των κατιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος, με αποτέλεσμα να παρέχονται φορείς (θετικές οπές στην περίπτωση των υπεραγωγών με βάση το βισμούθιο) στα CuO_2 επίπεδα. Ονομάζονται για αυτόν τον λόγο 'δεξαμενές φορτίου'.

Η θερμοκρασία μετάβασης μεταξύ της υπεραγώγιμης και της μη υπεραγώγιμης κατάστασης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των φορέων στα επίπεδα CuO_2 , η οποία με τη σειρά της εξαρτάται στενά από τη δομή των επιπέδων που δρουν ως δεξαμενές φορτίου και τον αριθμό των CuO_2 επιπέδων.

Το τρίτο εμφανές δομικό χαρακτηριστικό, είναι πως οι υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας συχνά περιλαμβάνουν διαφόρων ειδών πλεγματικές ατέλειες και μη επιθυμητές φάσεις με προσμίξεις, οι οποίες δεν είναι υπεραγώγιμες. Απαρτίζουν μια ποικιλία μικροδομών, οι οποίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την πυκνότητα του κρίσιμου ρεύματος J_c , επειδή σχετίζονται στενά με τους ασθενείς δεσμούς στα όρια μεταξύ των υπεραγώγιμων κόκκων καθώς επίσης και με την ακινητοποίηση-αγκύρωση των κινούμενων φλαξονίων της μαγνητικής ροής. [11]

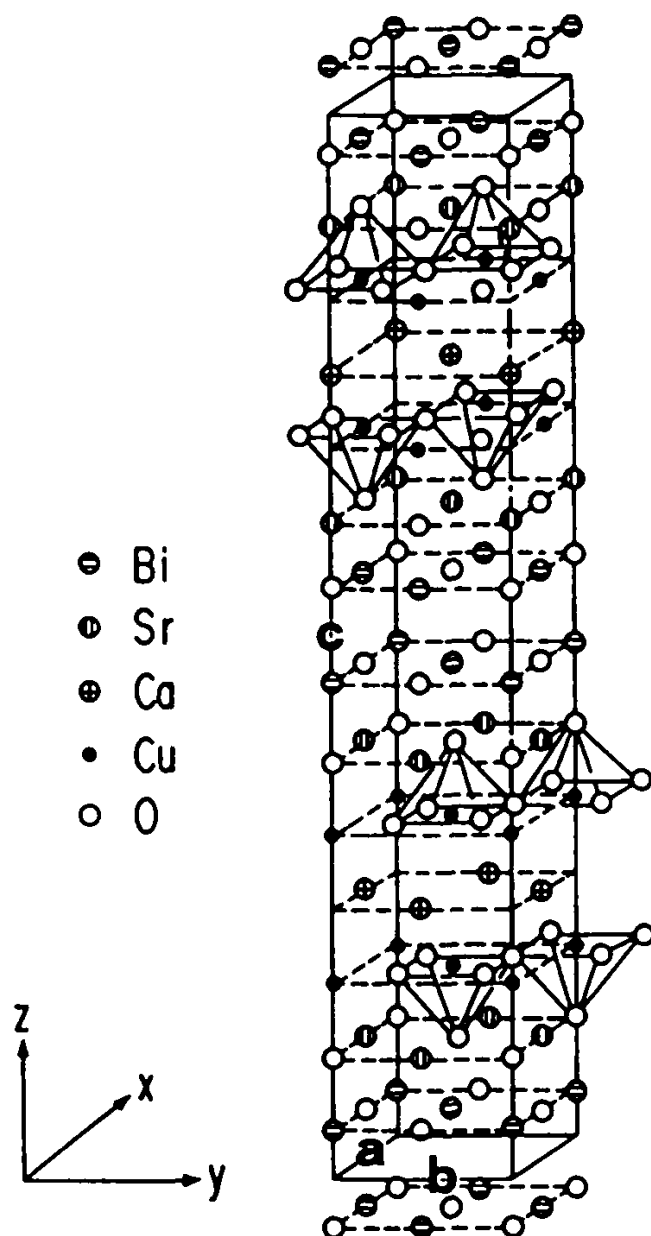
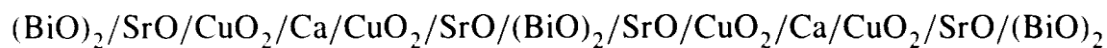
3.4.1 Θεμελιώδεις Δομές

Οι δυνατές φάσεις των υπεραγωγών με βάση το βισμούθιο, διατυπώνονται γενικώς με τον γενικευμένο τύπο $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$. Είναι γνωστό πως τρεις φάσεις, η φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ($n=1$, 2201 φάση, $T_c \leq 20\text{K}$), η φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ($n=2$, 2212 φάση, $T_c=85\text{K}$) και η φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ($n=3$, 2223 φάση, $T_c=110\text{K}$) σχηματίζονται με τη μέθοδο της συμβατικής πυροσυσσωμάτωσης.

Η χημική ανάλυση και η θερμοβαρυντική μέθοδος έχουν δείξει πως επιπλέον οξυγόνα υπάρχουν για $x>0$. Οι παραπάνω ομόλογες φάσεις συχνά συνυπάρχουν και αναπτύσσονται η μία μέσα στην άλλη. Με άλλα λόγια, είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστεί οποιαδήποτε από αυτές ως πλήρης και μοναδική φάση. Αυτό ειδικά ισχύει για την περίπτωση της 2223 φάσης. Επίσης η αντικατάσταση των κατιόντων συμβαίνει συχνά σε αυτές τις φάσεις. Επηρεάζει την σταθερότητά τους και διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο, ιδιαίτερα στον σχηματισμό της 2223 φάσης. [11]

3.4.1.1 Μοντέλο της θεμελιώδους δομής

Μια προσομοίωση της θεμελιώδους μοναδιαίας κυψελίδας της 2212 φάσης, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η δομή έχει τετραγωνική συμμετρία, δηλαδή ανήκει στο τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, με πλεγματικές παραμέτρους $a=b=5.4\text{\AA}$ και $c=30.7\text{\AA}$. Περιέχει 4 τυπικές χαρακτηριστικές μονάδες και συμβολίζεται απλά από το στοίβαγμα των ατομικών επιπέδων με την εξής αλληλουχία:

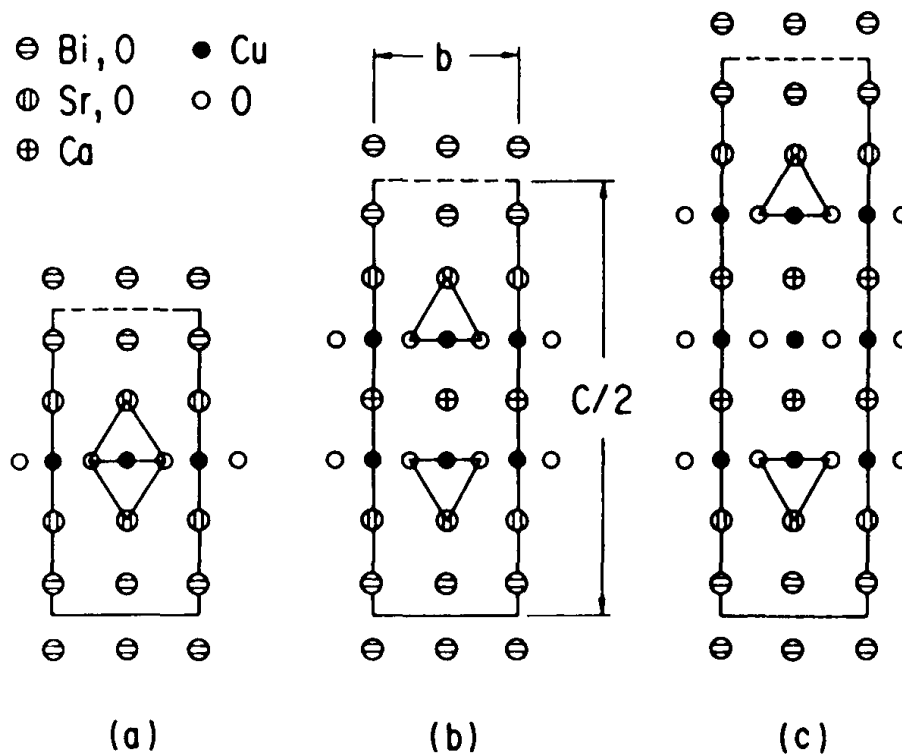


Η θεμελιώδης μοναδιαία κυψελίδα της 2212 φάσης ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$). Τετραγωνική με $a=b=5.4\text{\AA}$ και $c=30.7\text{\AA}$. [11]

Επιπρόσθετα, αυτά τα ατομικά επίπεδα μπορούν να χωριστούν σε δύο ειδών στρώματα. Το ένα στρώμα αποτελείται από τα ατομικά επίπεδα SrO/CuO₂/Ca/CuO₂/SrO και έχει δομή περοβσκίτη. Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, τα επίπεδα CuO₂ λειτουργούν ως τα επίπεδα που άγουν το υπεραγωγίμο ρεύμα. Το άλλο στρώμα αποτελείται από τα ατομικά επίπεδα SrO/(BiO)₂/SrO και έχει δομή τύπου NaCl, ορυκτού αλατιού. Τα επίπεδα (BiO)₂ συνεισφέρουν ως δεξαμενές φορτίου.

Στο παρακάτω σχήμα, φαίνονται σχηματικά οι θεμελιώδεις δομές, όπως προβάλλονται στην a διεύθυνση για την 2201 φάση, την 2212 φάση και την 2223 φάση αντίστοιχα. Όλες οι δομές είναι σχεδιασμένες με τετραγωνική συμμετρία. Επίσης από άποψη συμμετρίας έχει σχεδιαστεί και προβληθεί η μισή μοναδιαία κυψελίδα στην c διεύθυνση.

Σημειώνεται πως και οι τρεις δομές, έχουν κοινό και το επίπεδο αγωγιμότητας αλλά και το επίπεδο που λειτουργεί ως δεξαμενή φορτίου. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στον αριθμό των CuO₂ επιπέδων. Έτσι η φάση 2201 έχει 1, η φάση 2212 έχει 2 και η φάση 2223 έχει 3 CuO₂ επίπεδα. Οι πλεγματικές παράμετροι των θεμελιωδών μοναδιαίων κυψελίδων, καθώς προσδιορίστηκαν με περίθλαση ακτίνων x, είναι: για την 2201 φάση a=5.383 Å, b=5.376 Å, c=24.38 Å. Για την 2212 φάση a=5.395 Å, b=5.390 Å, c=30.65 Å. Και για την 2223 φάση a=b=5.4 Å και c=37 Å. Οι τιμές αυτές αλλάζουν ελαφρώς, εξαρτώμενες από την υποκατάσταση των κατιόντων, η οποία συμβαίνει ευρέως σε οποιαδήποτε από αυτές τις φάσεις. [11]



Θεμελιώδεις μοναδιαίες κυψελίδες προβαλλόμενες στην διεύθυνση a, για την 2201 φάση, την 2212 φάση και την 2223 φάση.

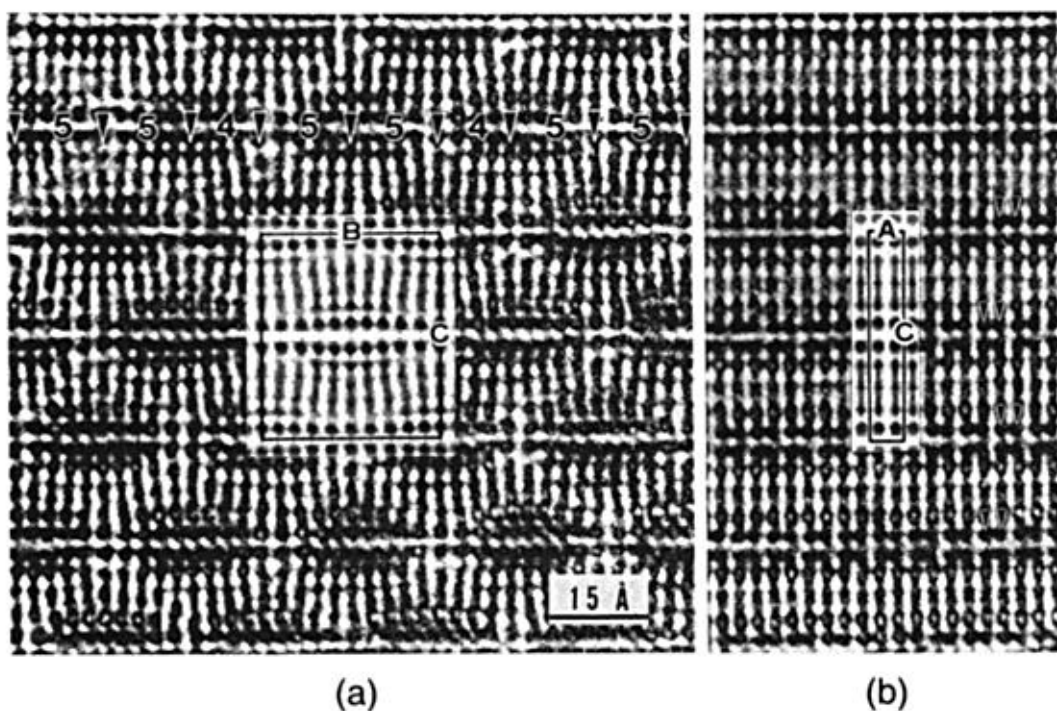
3.4.2 Διαμορφωμένες μη-θεμελιώδεις Δομές

3.4.2.1 Βασικές πτυχές της δομικής διαμόρφωσης στην 2212 φάση

Οι εικόνες από ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης έχουν δείξει ξεκάθαρα την ύπαρξη της δομικής διαμόρφωσης στην 2212 φάση. Ως αποτέλεσμα της διαμόρφωσης αυτής, μια ασύμμετρη υπερδομή σχηματίζεται, με παραμέτρους της θεμελιώδους υπερκυψελίδας ως εξής: $A=a=5.4 \text{ \AA}$, $B=5b=27 \text{ \AA}$ και $C=c=30.8 \text{ \AA}$. Δηλαδή ανήκει και κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα.

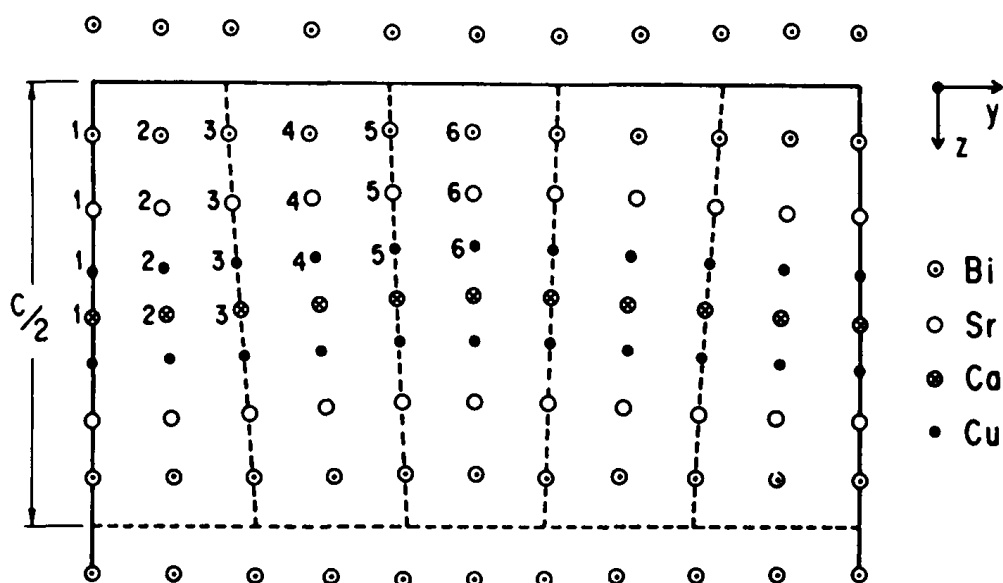
Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η διαμορφωμένη δομή της 2212 φάσης όπως σαρώθηκε με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου υψηλής ανάλυσης HRTEM, κατά μήκος της a διεύθυνσης και b διεύθυνσης αντίστοιχα.

Η πιο βασική άποψη που απορρέει από την παρακάτω εικόνα, είναι πως τα πλεγματικά επίπεδα είναι εμφανώς λυγισμένα, υποδεικνύοντας πως τα άτομα είναι μετατοπισμένα αρκετά από τις προκαθορισμένες τους θέσεις. Υπάρχει μια κανονικότητα στην περιοδικότητα του λυγίσματος αυτού. Αυτό υποδεικνύει άμεσα την εμφάνιση δομικής διαμόρφωσης μετατοπιστικού τύπου. Η μετατόπιση αυτή φαίνεται να εμφανίζεται κυρίως στην b διεύθυνση. [11]



Η εικόνα από το HRTEM της 2212 φάσης κατά μήκος της a διεύθυνσης (a) και b διεύθυνσης (b) αντίστοιχα. [11]

Με βάση την παραπάνω εικόνα, εξήχθησαν πιθανά δομικά μοντέλα για την προαναφερθείσα υπερδομή με $B=5b$. Το μοντέλο δομής το οποίο αντιστοιχεί στην εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνεται στην παρακάτω εικόνα και οι αντίστοιχες ατομικές συντεταγμένες (y,z) φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Όχι μόνο τα άτομα βισμούθιου, αλλά και άλλα κατιόντα όπως του στροντίου, του ασβεστίου και του χαλκού, κινούνται και στην κατεύθυνση b και στην c. Όλα τα άτομα φαίνονται να είναι μετατοπισμένα με έναν ημιτονοειδή τρόπο. [11]



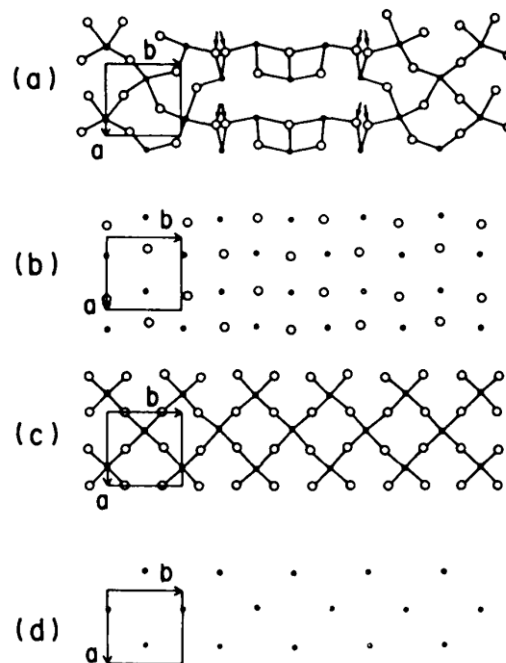
Θέσεις κατιόντων στην 2212 φάση, προβαλλόμενες στην a διεύθυνση.

Position	Bi	Sr	Ca	Cu
1	(0.0, 0.056)	(0.0, 0.14)	(0.0, 0.26 ₅)	(0.0, 0.21 ₅)
2	(0.09, 0.056)	(0.093, 0.13 ₇)	(0.1, 0.26)	(0.095, 0.20 ₇)
3	(0.18, 0.054)	(0.19, 0.13 ₃)	(0.2, 0.25 ₅)	(0.19, 0.19 ₈)
4	(0.28, 0.052)	(0.29, 0.13)		(0.29, 0.19)
5	(0.39, 0.05)	(0.39, 0.12 ₅)		(0.39 ₅ , 0.18 ₅)
6	(0.5, 0.05)	(0.5, 0.12)		(0.5, 0.18)

Συντεταγμένες κατιόντων (y,z) στην 2212 φάση εξαγόμενες από το HRTEM.

Οι γραμμές των πιο σκούρων σημείων της εικόνας από το HRTEM είναι εξαιτίας των ατόμων βισμούθιου. Η περιοχή στην οποία συγκεντρώνονται σε σχετικά μεγάλη πυκνότητα ονομάζεται περιοχή συγκέντρωσης βισμούθιου, ενώ η περιοχή στην οποία συγκεντρώνονται σε σχετικά μικρή πυκνότητα ονομάζεται περιοχή αραίωσης βισμούθιου.

Η παρακάτω εικόνα δείχνει την σχηματική αναπαράσταση της δομής όπως προσδιορίζεται για την φάση 2212. Οι κλειστοί κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα των μετάλλων, ενώ οι ανοικτοί κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα οξυγόνου. Η εικόνα (a) αναπαριστά την ατομική διεύθυνση στο επίπεδο BiO. Τα άτομα βισμούθιου κινούνται αρκετά κατά μήκος της b διεύθυνσης (διαμήκης) και ελαφρώς κατά μήκος της c διεύθυνσης (εγκάρσια), ως προς τις θεμελιώδεις αρχικές τους θέσεις, σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο τις περιοχές αραίωσης και συγκέντρωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω. Έτσι, επιπρόσθετα άτομα οξυγόνου συμπεριλαμβάνονται στην περιοχή αραίωσης του βισμούθιου. Οι εικόνες (b-c-d) αναπαριστούν τα επίπεδα SrO, CuO₂ και Ca αντιστοίχως. Τα άτομα του στροντίου κινούνται στην b και c διεύθυνση σε σχεδόν ίσες ποσότητες. Τα άτομα στα CuO₂ και Ca επίπεδα κινούνται κυρίως παράλληλα στην c διεύθυνση. Οι μετατοπίσεις των ατόμων του χαλκού και του ασβεστίου στην c διεύθυνση είναι σχεδόν οι ίδιες με την αντίστοιχη των ατόμων του στροντίου και πολύ μεγαλύτερες συγκρινόμενες με αυτήν των ατόμων βισμούθιου. Τα άτομα στροντίου υποκαθίστανται εν μέρει από άτομα βισμούθιου ή άτομα ασβεστίου, ιδιαίτερα κοντά στις περιοχές αραίωσης βισμούθιου, ενώ τα άτομα ασβεστίου υποκαθίστανται από άτομα στροντίου ομοιόμορφα. [11]



Μοντέλο δομής της 2212 φάσης. Οι κλειστοί κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα των μετάλλων, ενώ οι ανοικτοί κύκλοι αναπαριστούν τα άτομα οξυγόνου, στο BiO επίπεδο (a), στο SrO επίπεδο (b), στο CuO₂ επίπεδο (c) και στο Ca επίπεδο (d).

Στην περιοχή συγκέντρωσης βισμούθιου (κεντρικό μέρος της εικόνας a), κάθε άτομο βισμούθιου έχει 4 βραχείς δεσμούς με άτομα οξυγόνου, 3 στο BiO επίπεδο και 1 στο επίπεδο SrO, το οποίο είναι και το οξυγόνο στην κορυφή της CuO₅ τετραγωνικής πυραμίδας. Από την άλλη μεριά, η περιοχή αραιώσεως βισμούθιου (δεξιά και αριστερό μέρος της εικόνας a), έχει παραμορφωμένες BiO₅ τετραγωνικές πυραμίδες, που περιστρέφονται αυστηρά γύρω από τον c άξονα.

3.4.2.2 Η προέλευση της διαμορφωμένης δομής - Ερμηνεία

Η σταθερότητα των φάσεων εξαρτάται στενά από την καταλληλότητα μεταξύ των συστατικών στρωμάτων στον κρύσταλλο, δηλαδή το τύπου Na-Cl στρώμα και το τύπου περοβσκίτη στρώμα. Στην παραπάνω εικόνα (a), το μήκος του δεσμού Bi-O στο BiO επίπεδο είναι της τάξης των 2.3-2.7 Å, το οποίο είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ιοντικών ακτινών ($R_{\text{Bi}^{3+}} + R_{\text{O}^{2-}} = 2.4 \text{ \AA}$). Από την άλλη μεριά, το μήκος του δεσμού Cu-O στο CuO₂ επίπεδο είναι της τάξης των 1.8-2.0 Å, το οποίο είναι μικρότερο από το άθροισμα των ιοντικών ακτινών ($R_{\text{Cu}^{2+}} + R_{\text{O}^{2-}} = 2.0 \text{ \AA}$). Αυτό σημαίνει πως θλιπτικές πιέσεις εμφανίζονται στα CuO₂ επίπεδα, ενώ εφελκυστικές πιέσεις εμφανίζονται στα BiO επίπεδα.

Ο δεσμός Cu-O στο CuO₂ επίπεδο είναι ισχυρός, αλλά το μήκος του είναι ευαίσθητο στη συγκέντρωση των οπών που περιλαμβάνονται στο επίπεδο. Όταν οπές εγχέονται στα CuO₂ επίπεδα, οι θλιπτικές πιέσεις μειώνονται. Από την άλλη μεριά, οξυγόνα εισάγονται στα BiO επίπεδα για να μειωθούν οι εφελκυστικές πιέσεις. Τότε σχηματίζεται η διαμορφωμένη δομή. Επομένως, μπορούμε να πούμε πως η παρούσα διαμορφωμένη δομή προέρχεται κυρίως από την παρουσία επιπρόσθετων οξυγόνων στα BiO επίπεδα.

Συνεπώς ανακεφαλαιώνοντας, η πλεγματική ασυμφωνία μεταξύ των ατομικών επιπέδων BiO και CuO₂, έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται στα επίπεδα BiO ελεύθερος χώρος μεταξύ των ιόντων Bi³⁺ και O²⁻ με αποτέλεσμα την αναδιάταξη τους και την εμφάνιση μιας επιπλέον θέσης οξυγόνου στο πλέγμα. Το παραπάνω οξυγόνο αυξάνει την απόσταση Bi-Bi δημιουργώντας περιοχές πυκνής και αραιής διάταξης Bi κατά τον b άξονα. Έτσι, η εισαγωγή του επιπλέον οξυγόνου στα BiO επίπεδα, γίνεται για την αντιστάθμιση της διαστατικής διαφοράς μεταξύ των επιπέδων BiO και CuO₂.

3.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας – Κρυσταλλική δομή υπεραγώγιμων φάσεων

3.5.1 Χρήσιμες παρατηρήσεις – Συμπεράσματα - Ανακεφαλαίωση

Το υπεραγώγιμο ρεύμα ρέει στα ατομικά επίπεδα CuO_2 . Τα ατομικά επίπεδα του υπόλοιπου μέρους, τα οποία θέτουν ανάμεσά τους τα CuO_2 επίπεδα, παίζουν σημαντικό ρόλο, καθώς φιλοξενούν επιπρόσθετα άτομα οξυγόνου ή ατέλειες, με αποτέλεσμα να παρέχουν φορείς (θετικές οπές στην περίπτωση των υπεραγωγών με βάση το βισμούθιο) στα CuO_2 επίπεδα. Ονομάζονται για αυτόν τον λόγο 'δεξαμενές φορτίου'.

Η θερμοκρασία μετάβασης μεταξύ της υπεραγώγιμης και της μη υπεραγώγιμης κατάστασης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των φορέων στα επίπεδα CuO_2 , η οποία με τη σειρά της εξαρτάται στενά από τη δομή των επιπέδων που δρουν ως δεξαμενές φορτίου και τον αριθμό των CuO_2 επιπέδων. [11]

Έχει αποδειχθεί πως η κρίσιμη θερμοκρασία αυξάνεται, με την αύξηση του αριθμού των φορέων, δηλαδή των οπών, h , στην περίπτωσή μας. Η βελτιστοποίηση της πυκνότητας συγκέντρωσης των φορέων μπορεί να επιτευχθεί με το κατάλληλο ντοπάρισμα, δηλαδή στη δομή των επιπέδων που δρουν ως δεξαμενές φορτίου.

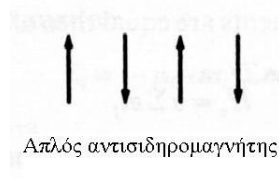
Η κρίσιμη θερμοκρασία των υπεραγώγιμων υλικών αυξάνεται όταν αυτά υποβληθούν σε υψηλές πιέσεις. Αυτό γενικότερα οφείλεται στη μείωση της απόστασης μεταξύ των ατομικών επιπέδων του CuO_2 , το οποίο είναι ισοδύναμο με την αύξηση του αριθμού (n) των ατομικών επιπέδων CuO_2 ανά τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας, που επιτυγχάνεται με το κατάλληλο ντοπάρισμα, δηλαδή την αλλαγή της αρχικής σύνθεσης και την αντικατάσταση κάποιων ατόμων του υλικού με άτομα άλλων στοιχείων μικρότερου μεγέθους - μικρότερης ατομικής ακτίνας. Αυτό το γεγονός έχει το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα με την επιβολή πίεσης, δηλαδή την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας. [9]

Γενικότερα, η κρίσιμη θερμοκρασία δεν είναι ευαίσθητη στις μικρές ποσότητες προσμίξεων-ακαθαρσιών. Όμως οι μαγνητικές ακαθαρσίες τείνουν να μειώσουν την κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγώγιμου υλικού. Αυτό συμβαίνει διότι ο φερρομαγνητισμός, στον οποίο τα σπιν των ηλεκτρονίων είναι ευθυγραμμισμένα παράλληλα μεταξύ τους, είναι ασύμβατος με το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας.

Σύμφωνα με την κλασική θεωρία της υπεραγωγιμότητας, όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα ζεύγη Cooper αποτελούνται από δύο ηλεκτρόνια, με αντίθετες ορμές, ίσα μέτρα και αντίθετα σπιν. Δηλαδή, στην υπεραγωγιμότητα έχουμε τα ζεύγη Cooper, καθένα από τα οποία αποτελείται από δύο ηλεκτρόνια με αντίθετα σπιν, γεγονός που κατά μια έννοια αντιτίθεται στην ιδιότητα του φερρομαγνητισμού και των φερρομαγνητικών υλικών, όπου τα σπιν των ηλεκτρονίων

έχουν όλα την ίδια φορά, τον ίδιο προσανατολισμό. Αυτό μας δίνει μια διαισθητική και ποιοτική εξήγηση της 'ασυμβατότητας' των δύο φαινομένων, όπως ερμηνεύεται από την θεωρία BCS, και μια ποιοτική και φαινομενολογική κατανόηση του φαινομένου Meissner ως προς την απόθεση των μαγνητικών γραμμών από το εσωτερικό των υπεραγωγίων υλικών. Βέβαια με την ανακάλυψη των υπεραγωγίων υλικών της σειράς του σιδήρου (Fe), όλα αυτά χρήζουν θεωρητικής επέκτασης στην κατεύθυνση της άποψης πως η έμμεση, πλεγματικής φύσεως έλξη δεν είναι αρκετή από μόνη της για να προκαλέσει τα ζεύγη των ηλεκτρονίων και την συντονισμένη ομαδική κίνηση που είναι υπεύθυνη για την υπεραγωγιμότητα. Πιθανότερο θεωρείται ότι η έμμεση έλξη υποβοηθεί κάποιον άλλο μηχανισμό ζευγαρώματος ή αντίστροφα.

Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί πως στα υλικά που παρουσιάζουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας, ένα μέρος των συστατικών τους παρουσιάζουν το φαινόμενο του αντισιδηρομαγνητισμού. Όταν ο αντισιδηρομαγνητισμός είναι πολύ ισχυρός ή πολύ αδύναμος η υπεραγωγιμότητα χάνεται. Αυτό πιθανώς αιτιολογείται διαισθητικά, μερικώς από το γεγονός πως στον αντισιδηρομαγνητισμό, τα σπιν των ηλεκτρονίων είναι προσανατολισμένα αντιπαράλληλα το ένα ως προς το άλλο, γεγονός που ομοιάζει με τα αντίθετα σπιν των ζευγών Cooper στην υπεραγωγίμη φάση.



Η κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας στα νέα υλικά, δηλαδή στα υλικά με βάση το οξειδίο του χαλκού, είναι τόσο πολύ υψηλότερη από ότι ξέραμε μέχρι το 1986, ώστε να θέσει σε αμφιβολία όλη την ερμηνεία της υπεραγωγιμότητας. Στις μέρες μας, ύστερα από πολλά χρόνια έρευνας, φαίνεται ότι και στους νέους υπεραγωγούς, όπως και στους παλιούς, σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία στη συνέχεια εκτελούν μια συντονισμένη ομαδική κίνηση, που είναι υπεύθυνη για την υπεραγωγιμότητα. Η κρίσιμη θερμοκρασία στους νέους υπεραγωγούς, όπως και στους παλιούς, είναι εκείνη πάνω από την οποία όλα τα ζεύγη έχουν χωρίσει. [3]

Αρχικά ήταν ευρέως αποδεκτό, πως η βασική διαφορά μεταξύ νέων και παλιών υπεραγωγών βρισκόταν στην ισχύ του δεσμού. Στους νέους υπεραγωγούς ο δεσμός είναι πολύ ισχυρότερος από ότι στους παλιούς. Και είναι αρκετά αμφίβολο αν ένας τόσο ισχυρός δεσμός μπορεί να προκληθεί από την έμμεση έλξη λόγω παραμορφωσιμότητας του πλέγματος. Οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν ότι η έμμεση, πλεγματικής φύσεως έλξη δεν είναι αρκετή από μόνη της να προκαλέσει τόσο ισχυρό δεσμό. Πιθανότερο θεωρείται ότι η έμμεση έλξη υποβοηθεί κάποιον άλλο μηχανισμό ζευγαρώματος ή αντίστροφα. [3]

Δηλαδή πιο αναλυτικά, οι παλιοί, συμβατικοί υπεραγωγοί, ερμηνεύονται με βάση τη θεωρία BCS, η οποία υποθέτει πως τα ηλεκτρόνια που είναι υπεύθυνα για την υπεραγωγιμότητα, σχηματίζουν ζεύγη με αντιπαράλληλα σπιν, τα ζεύγη Cooper και το ζευγάρι αυτό έχει ως διαμεσολαβητή το πλέγμα του υλικού μέσω της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωτονίων. Η πολύ υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία και συνεπώς ισχύς του δεσμού, στα υπεραγωγιμα υλικά με βάση το οξείδιο του χαλκού, οδηγεί στην υποψία ότι κάποιος άλλος μηχανισμός είναι υπεύθυνος για την επίτευξή της. Παρά το γεγονός πως τα ζεύγη Cooper υπάρχουν και στα υπεραγωγιμα υλικά υψηλών θερμοκρασιών, ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωτονίων αμφισβητείται ως ο κύριος μηχανισμός ζευγαρώματος, καθώς σε πειράματα, όταν το ^{16}O αντικαταστάθηκε από το ισότοπό του ^{18}O , παρατηρήθηκε μια απειροελάχιστη επίδραση της αλλαγής αυτής των ισοτόπων, επάνω στην τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας. Η επίδραση των διαφορετικών ισοτόπων του ίδιου στοιχείου στην κρίσιμη θερμοκρασία χρησιμοποιούνταν συχνά στους συμβατικούς υπεραγωγούς ως απόδειξη του ζευγαρώματος των ηλεκτρονίων μέσω του μηχανισμού αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωτονίων. Δηλαδή, παρατηρούνταν πειραματικά ότι οι θερμοκρασίες υπεραγωγιμής μετάβασης ισοτόπων του ίδιου στοιχείου ήταν διαφορετικές. Μια και τα ισότοπα διαφέρουν μόνο ως προς τη μάζα του πυρήνα και η τελευταία επηρεάζει την ηλεκτρονική κίνηση μόνο έμμεσα λόγω της ταλαντώσεως που εκτελεί κάθε άτομο του υλικού γύρω από την κανονική του θέση, έπεται ότι οι μικρές αυτές ταλαντώσεις των ατόμων παίζουν ρόλο στο φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας, όντας υπεύθυνες για την έμμεση έλξη μεταξύ των ηλεκτρονίων του ζεύγους Cooper, με μεσολαβητή το παραμορφώσιμο πλέγμα των ατόμων. [2]

Εν αντιθέσει με τα παραπάνω, τα τελευταία χρόνια, πολλές επιστημονικές έρευνες και παρατηρήσεις καταλήγουν στο γεγονός πως η κρίσιμη θερμοκρασία ελέγχεται από την πυκνότητα των ζευγών ηλεκτρονίων, δηλαδή τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων ανά μονάδα επιφανείας. Αυτό το εύρημα έρχεται κατά μια έννοια σε αντίθεση με την ήδη καθιερωμένη θεωρία της υπεραγωγιμότητας, η οποία προτείνει όπως είδαμε παραπάνω, πως η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται αντί αυτού, από την ισχύ του δεσμού των ζευγών ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα με το γεγονός κατά το οποίο η κρίσιμη θερμοκρασία ελέγχεται από την πυκνότητα-συγκέντρωση των ζευγών ηλεκτρονίων, φαίνεται πως τα μικρά, τοπικά ζεύγη ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνα για τις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες τα υπεραγωγιμα υλικά με βάση το οξείδιο του χαλκού γίνονται υπεραγωγιμα. Έχει αποδειχθεί πρόσφατα, πως το μέγεθος των ζευγών ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερο στα υπεραγωγιμα οξείδια του χαλκού σε σχέση με το μέγεθος των ζευγών ηλεκτρονίων στους συμβατικούς υπεραγωγούς, τα ζεύγη των οποίων είναι τόσο μεγάλα που επικαλύπτονται μεταξύ τους. Συνεπώς έχοντας μικρότερο μέγεθος ζευγών ηλεκτρονίων, τα υπεραγωγιμα υλικά με βάση το οξείδιο του χαλκού έχουν μεγαλύτερο αριθμό ζευγών ηλεκτρονίων ανά μονάδα επιφανείας και συνεπώς μεγαλύτερη πυκνότητα ζευγών ηλεκτρονίων. [12]

Κεφάλαιο 4^ο

Μέθοδοι Παρασκευής Υπεραγώγιμων Κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Η διαδικασία παρασκευής των κεραμικών αυτών υπεραγώγιμων υλικών, δεν διαφέρει από αυτήν των συμβατικών κεραμικών και αποτελείται από τρία στάδια: τη σύνθεση της υπεραγώγιμης σκόνης, τη μορφοποίηση της και τέλος την έψηση, έτσι ώστε η μορφοποιημένη πρώτη ύλη να μετατραπεί σε ανθεκτικό τελικό προϊόν.

4.1 Σύνθεση των υπεραγώγιμων κόνεων της σειράς $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Οι υπεραγωγοί της σειράς του Bi είναι οι πιο υποσχόμενοι για τις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, επειδή δεν παρουσιάζουν τα προβλήματα των ασθενών συνδέσμων (weak links) που παρουσιάζουν άλλοι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών. Για την παρασκευή των υπεραγώγιμων ενώσεων του Bi έχει προταθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων. Οι παρασκευές αυτές οδηγούν σε πυροσυσσωματωμένα δείγματα που είναι σημαντικά για τεχνικές εφαρμογές ισχύος, όπως σύρματα, καλώδια ή ταινίες και σε μονοκρυστάλλους που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των υπεραγωγών.

Οι πιο συνήθεις τεχνικές για την παρασκευή του υπεραγώγιμου υλικού $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, είναι οι εξής: η μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η συγκαταβύθιση, η πυρόλυση, η τεχνική καύσης, η ξήρανση υπό κενό, η μέθοδος υγρής ανάμιξης, η μέθοδος sol-gel, η μέθοδος μικρογαλακτώματος.

Κατά την μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η οποία και επιλέχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναμιγνύονται οξείδια, υπεροξείδια, ανθρακικά ή νιτρικά άλατα των Bi, Sr, Ca και Cu. Το μίγμα που προκύπτει αντιδρά σε υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες δεν παρατηρείται τήξη. Το δείγμα λειοτριβείται και ξαναγίνεται έψηση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο απλή και οικονομική. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι οι μεγάλοι κόκκοι των αντιδρώντων οδηγούν σε αργές αντιδράσεις. Το μέγεθος των κόκκων του προϊόντος μπορεί να είναι αρκετά μεγάλο. Επίσης, κατά την θερμική κατεργασία υπάρχει το πρόβλημα της εξαχνωσης του Bi με αποτέλεσμα τη μη σωστή στοιχειομετρία του τελικού προϊόντος. Επιπροσθέτως, υπάρχει η πιθανότητα να εισαχθούν ακαθαρσίες στο δείγμα κατά την άλεση. [5]

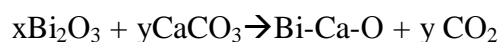
4.1.1 Η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης – Χημικές αντιδράσεις

Από τις αναφερθείσες μεθόδους παρασκευής σκόνης Bi-2212, η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης παραμένει η πιο απλή. Οι αρχικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ και CuO στην επιθυμητή στοιχειομετρία (κατιοντική αναλογία Bi:Sr:Ca:Cu 2:2:1:2). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι προτιμότερη η χρήση των SrCO₃, CaCO₃ αντί των αντιστοιχών οξειδίων τους SrO και CaO επειδή αυτά έχουν την τάση να δεσμεύουν νερό και CO₂ από την ατμόσφαιρα και να μετατρέπονται σε υδροξείδια και ανθρακικά άλατα. Γενικά οι πρώτες ύλες πρέπει να έχουν μικρό μέγεθος κόκκων (1-5μm) για να επιτευχθούν γρήγορα οι αντιδράσεις, γεγονός που επιβάλλει την επισταμένη λειοτρίβηση τους.

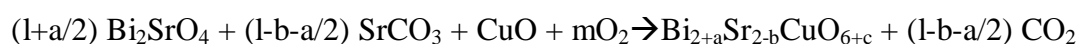
Όσον αφορά τη διαδικασία σχηματισμού της 2212 φάσης, στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αλληλοσυγκρουόμενες απόψεις για τα ενδιάμεσα στάδια των αντιδράσεων. Έχει αναφερθεί ότι η 2212 φάση προκύπτει από την αντίδραση της 2201 φάσης, του CaO και του CuO ή από την αντίδραση μεταξύ των SrCaCu₂O_x και Bi₂SrO₃.

Σε μια εμπειριστατωμένη μελέτη βρέθηκε ότι η 2212 φάση προκύπτει κυρίως από την αλληλεπίδραση δύο ανεξάρτητων συστημάτων: του Bi₂O₃-CaCO₃-CuO και του Bi₂O₃-SrCO₃-CuO.

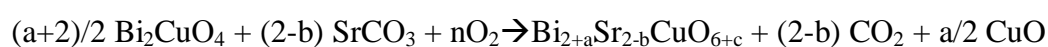
Όταν το σύστημα Bi₂O₃-CaCO₃-CuO αντιδρά μέχρι τους 750°C, δημιουργούνται οι φάσεις Bi₁₀Ca₇O₂₂, Bi₆Ca₇O₁₆ και Bi₂CuO₄, ένα μέρος του CaCO₃ έχει διασπαστεί σε CaO, ενώ υπάρχουν ποσοστά Bi₂O₃ και CuO που δεν αντέδρασαν. Σε θερμοκρασία αντίδρασης 810°C οι ενώσεις Bi₂O₃, CaCO₃ και Bi₂CuO₄ μετατρέπονται σε Bi₁₄Ca₅O₂₆ και Bi₂CaO₄ σύμφωνα με τις αντιδράσεις: [5]



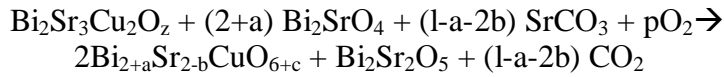
Το σύστημα Bi₂O₃-SrCO₃-CuO όταν αντιδρά μέχρι τους 750 °C σχηματίζει τις φάσεις Bi₂CuO₄, Bi₂SrO₄, Bi₂Sr₃Cu₂O_z καθώς και την υπεραγωγίμη 2201 φάση Bi_{2+a}Sr_{2-b}CuO_{6+c}, ενώ υπάρχουν και ποσοστά CaCO₃ και CuO που δεν αντέδρασαν. Σε θερμοκρασία 800 °C η Bi₂Sr₃Cu₂O_z διασπάται σχηματίζοντας Bi₂Sr₂O₅ ενώ τα διμερή οξείδια αντιδρούν προς σχηματισμό της 2201 υπεραγωγίμης φάσης. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις είναι:



$$\text{όπου } m = [(2b-3a) \pm 2c] / 4$$

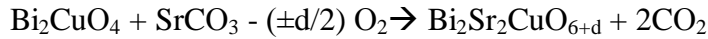
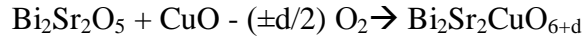


$$\text{όπου } n = (2b-3a \pm 2c) / 4 \quad [5]$$

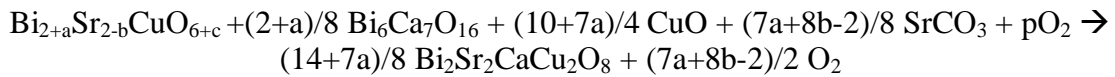


όπου $p = [(9-a+2b-z)/2] \pm c$

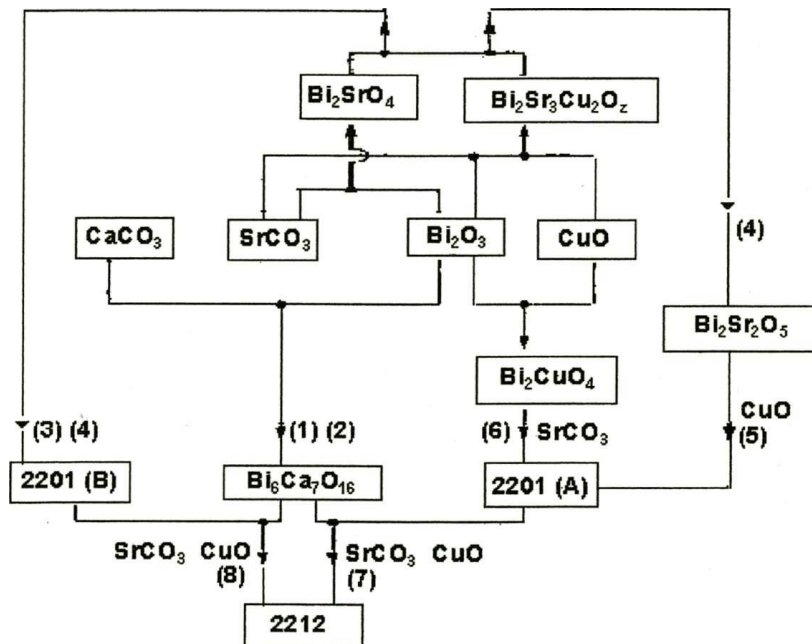
Σε θερμοκρασία 800-880 °C σχηματίζεται η μη υπεραγώγιμη φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η υπεραγώγιμη 2212 φάση προκύπτει από τις ακόλουθες αντιδράσεις: [5]



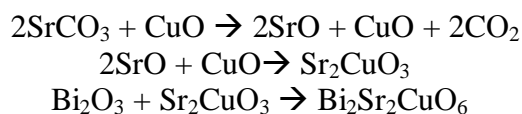
Συνοπτικά όλες οι αναδράσεις απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.



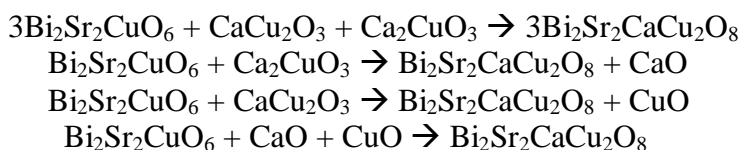
Διαδικασία σχηματισμού της 2212 φάσης. [5]

Κατά μία άλλη εκδοχή, ο σχηματισμός της 2201 φάσης δεν υπακούει στους μηχανισμούς της αντίδρασης διάχυσης στην στερεά κατάσταση ή στο κινητικό μοντέλο «μετασχηματισμός και ανάπτυξη κρυστάλλου», αλλά ελέγχεται από την ενέργεια ενεργοποίησης και την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Κατά τον σχηματισμό της 2201 φάσης το SrCO_3 διασπάται σε SrO ενώ το CuO δρα ως

καταλύτης οπότε το Sr_2CuO_3 σχηματίζεται εύκολα. Εφόσον το Sr_2CuO_3 είναι ένα βασικό άλας, αντιδρά με το όξινο οξειδίο Bi_2O_3 δημιουργώντας την μοναδιαία κυψελίδα της 2201 φάσης: [5]

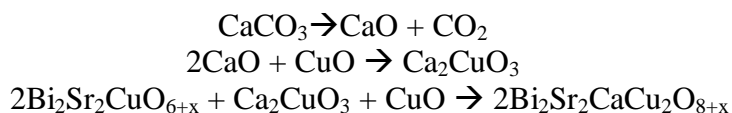


Ως προς τον σχηματισμό της 2212 φάσης τα ανθρακικά άλατα των α' υλών διασπώνται αρχικά με την καταλυτική δράση του CuO σχηματίζοντας τα Sr_2CuO_3 , Ca_2CuO_3 και CaCu_2O_3 σύμφωνα με το μοντέλο της 2201 φάσης. Ο σχηματισμός της 2212 μπορεί να γίνει σύμφωνα με τις ακόλουθες παράλληλες αντιδράσεις:



Σε κάθε περίπτωση το τελικό αποτέλεσμα των αντιδράσεων είναι να ενσωματωθούν στο πλέγμα της Bi-2201 φάσης τα επιπλέον επίπεδα CaO και CuO .

Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξε και η μελέτη σχηματισμού της 2212 φάσης με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης οξαλικών αλάτων, όπου προτάθηκαν οι εξής αντιδράσεις:

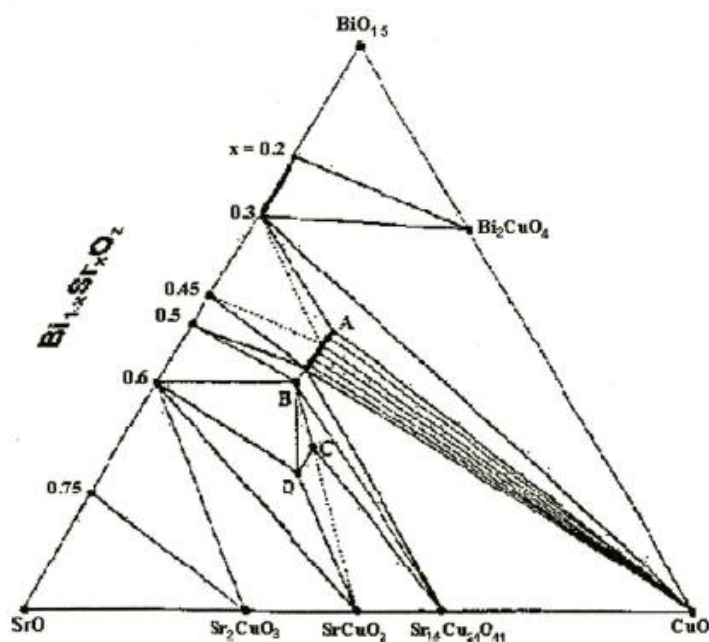


4.1.2 Διαγράμματα φάσεων του $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$

Για την παρασκευή καθαρών μονοφασικών υπεραγώγιμων ενώσεων Bi-2201, Bi-2212 και Bi-2223 η γνώση των αντιστοίχων φάσεων ισορροπίας στο τεταρτομερές σύστημα $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ είναι σημαντική. Επιπροσθέτως η έκταση των μονοφασικών περιοχών αυτών των ενώσεων καθώς και οι συνυπάρχουσες φάσεις μπορεί να έχουν καθοριστικό ρόλο στη βελτιστοποίηση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων.

4.1.2.1 Το σύστημα $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται το διάγραμμα φάσης του συστήματος $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$. Το σύστημα περιλαμβάνει τέσσερις σχεδόν-τριαδικές φάσεις που δηλώνονται ως A, B, C, D. Το στερεό διάλυμα A που αντιστοιχεί στη φάση Bi-2201 παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα κάτω από 10K. [5]



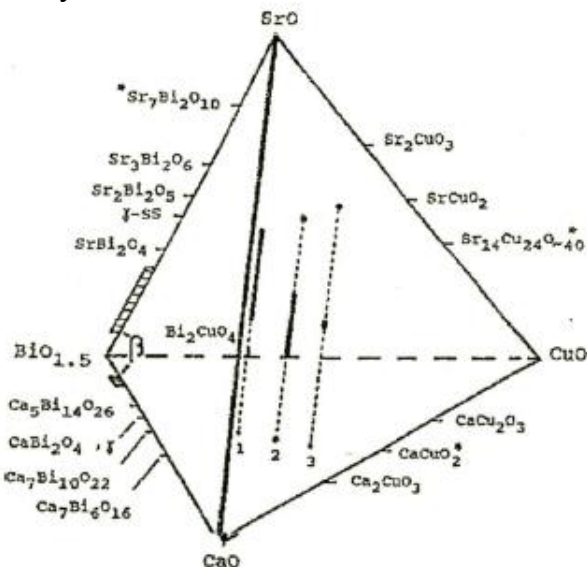
Διάγραμμα φάσης του συστήματος BiO - SrO - CuO.

A: $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$, B: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, C: $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_z$, D: $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_z$

Οι μελέτες του εύρους της διαλυτότητας της φάσης Bi-2201 δείχνουν ότι αυτή έχει δυσδιάστατο εύρος διαλυτότητας που μπορεί να εκφραστεί αρκετά ικανοποιητικά με τον τύπο $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_z$ όπου $x=0,1-0,5$. Η φάση B βρίσκεται στοιχειομετρικά κοντά στην υπεραγώγιμη φάση Bi-2201. Έχει σχεδόν την στοιχειομετρική σύσταση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ και κρυσταλλώνεται σε μονοκλινές σύστημα, αλλά δεν αποτελεί υπεραγωγό λόγω του διαφορετικού κρυσταλλικού πλέγματος (μονοκλινές έναντι ορθορομβικού). Η φάση C $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_z$ είναι ίδιας δομής με την Bi-2212. Η υπεραγωγιμότητα στην φάση αυτή εμφανίζεται με μερική υποκατάσταση του Sr από Ca. Η φάση D που ανταποκρίνεται στην ένωση $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_z$ είναι ορθορομβικής δομής (Fmmm, $a=3,4035\text{nm}$, $b=2,405\text{nm}$ $c=0,5389\text{nm}$) και δεν παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα. [5]

4.1.2.2 Το σύστημα Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO

Το τετραμερές σύστημα Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO παρουσιάζει τρεις υπεραγωγίμες φάσεις: τις Bi-2201, Bi-2212 και Bi-2223. Το σύστημα αυτό για σταθερή μερική πίεση οξυγόνου και σταθερή θερμοκρασία μπορεί να παρασταθεί με το τετράεδρο του παρακάτω διαγράμματος.



Διάγραμμα φάσεων του συστήματος SrO - Bi₂O₃ - CaO - CuO.

Το CaCuO₂ είναι σταθερό μόνο κάτω από τους 770 °C. Το Sr₁₄Cu₂₄O_{41-x} έχει δομικές μονάδες όμοιες με γνωστών υπεραγωγίμων ενώσεων του χαλκού ακόμα και σε ποικίλα ποσοστά οξυγόνου (0<x<8), αλλά παραμένει ημιαγωγίμο ακόμα κι όταν εισάγονται ως προσμίξεις ασβέστιο, λανθάνιο ή ύτριο (dopping). [5]

Στους 750 °C μόνο η 2201 φάση είναι σταθερή. Στους 800 °C είναι σταθερή τόσο η 2201 όσο και η 2212 φάση, ενώ η 2223 φάση είναι σταθερή πάνω από τους 850 °C.

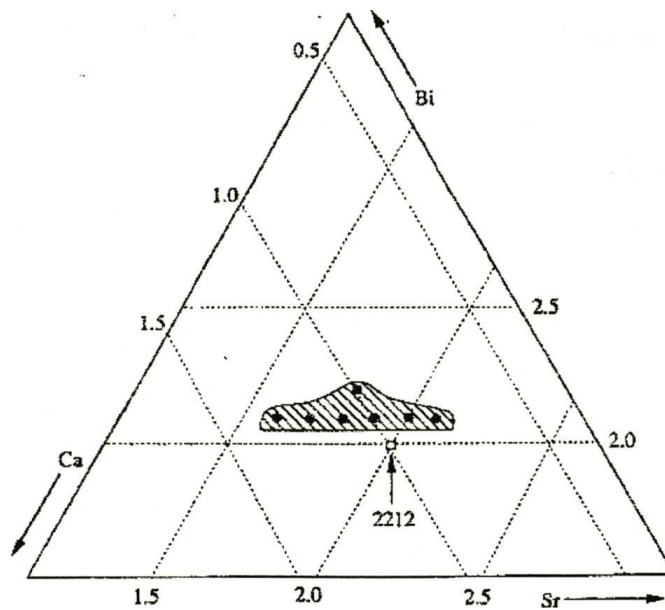
Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται όλες οι φάσεις του προαναφερθέντος συστήματος Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO που είναι σε ισορροπία με τις υπεραγωγίμες φάσεις.

Bi-2201-φάση Bi ₂ Sr ₂ Cu ₆	Bi-2212-φάση Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	Bi-2223-φάση Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀
CuO	CuO	CuO
Ca _{2-x} Sr _x CuO ₃ , x=0.2-0.3	Ca _{2-x} Sr _x CuO ₃ , x=0.2-0.3	Ca _{2-x} Sr _x CuO ₃ , x=0.2-0.3
Sr _{14-x} Ca _x Cu ₂₄ O ₄₁ , x≤7	Sr _{14-x} Ca _x Cu ₂₄ O ₄₁ , x=7	Sr _{14-x} Ca _x Cu ₂₄ O ₄₁ , x=7
2212 όταν Sr:Ca=1.6:1.4-2.2:0.8	2201 υγρή φάση, Sr:Ca=1.9:0.1-0.8:1.2	2201 υγρή φάση, Sr:Ca=1.33:0.66-1:1
2223 όταν Sr:Ca=1.9:2.1-2.2:1.8	2223, Sr:Ca=1.9:2.1-2:2	2212, Sr:Ca=1.7:1.3- 1.9:1.1
Sr _{3-x} Ca _x Bi ₂ O ₆ , x≤1	Sr _{3-x} Ca _x Bi ₂ O ₆ , x=0.7-1	
Sr _{2-x} Ca _x Bi ₂ O ₅ , x≤0.1		
Sr _{1-x} Ca _x Bi ₂ O ₄ , x≤0.3		
(Sr-Bi)-γ-φάση, Sr:Ca≥1:1	(Sr-Bi)-γ-φάση, Sr:Ca=1:1	
(Sr-Bi)-β-φάση		
CaO, Sr:Ca≤1:10	CaO, Sr:Ca≤1:10	

Φάσεις του συστήματος Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO.

Αν και οι υπεραγώγιμες ενώσεις του συστήματος $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ αναφέρονται ως 2201, 2212 και 2223, η χημική τους σύσταση διαφέρει από την ονομαστική λόγω των αμοιβαίων υποκαταστάσεων των κατιόντων. Η 2212 φάση είναι πλουσιότερη σε Bi και ελλειπής σε (Sr + Ca) συγκρινόμενη με την ονομαστική στοιχειομετρία.

Στους 800°C το στερεό διάλυμα έχει εύρος στοιχειομετρίας από $\text{Bi}_{2.06}\text{Sr}_{2.09}\text{Ca}_{0.83}\text{Cu}_{2.01}\text{O}_x$ μέχρι $\text{Bi}_{2.09}\text{Sr}_{1.13}\text{Ca}_{1.79}\text{Cu}_{1.99}\text{O}_x$. Έχει βρεθεί ότι η ιδανική σύσταση βρίσκεται στα άκρα ή τελείως έξω από την περιοχή σύστασης του αντίστοιχου στερεού διαλύματος, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. [5]



Απλή φάση του Bi-2212.

4.2 Παρασκευή κόνεως BSCCO μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης

Στην διεργασία σχηματισμού της $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ φάσης, υπάρχουν κάποια πολύ κρίσιμα στάδια, όπως μεταξύ άλλων, η επιλογή της πρώτης ύλης, η επιλογή του μέσου και του τρόπου λειοτριβήσης, η ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια της θέρμανσης καθώς και πρωταρχικά ο θερμοκός κύκλος, δηλαδή το προφίλ της θέρμανσης.

Μία κλασσική μέθοδος σύνθεσης της υπεραγώγιμης σκόνης, είναι εκείνη της αντίδρασης στερεάς κατάστασης (solid state reaction) και οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες είναι οι Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , οι οποίες αφού αναμιχθούν στην κατάλληλη αναλογία, που αντιστοιχεί σε στοιχειομετρία (κατιοντική αναλογία) $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ 2:2:1:2, λειοτριβούνται και ακολουθεί έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες, ακολουθώντας συγκεκριμένους θερμοκούς κύκλους, με ενδιάμεσα επιπλέον στάδια λειοτριβήσης, για τον σχηματισμό της επιθυμητής φάσης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Η έψηση του μίγματος Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αρχίζει από χαμηλές θερμοκρασίες 780-790 °C για μερικές ώρες και ακολουθεί η πυροσυσσωμάτωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μέχρι και 860-870°C, όπου η σκόνη είναι συνήθως συμπιεσμένη σε μορφή δισκίων. Οι διαδικασίες αυτές γίνονται είτε στον αέρα, είτε υπό ροή Ar είτε υπό ροή O_2 , ενώ οι ρυθμοί ψύξης του τελικού προϊόντος είναι ή πολύ γρήγοροι (ιδανικότερα), είτε μεσαίοι. Ο χρόνος για την ολοκλήρωση της διαδικασίας διαρκεί συνολικά από 75h μέχρι 6 ημέρες περίπου. Οι κρίσιμες θερμοκρασίες μετάβασης των παραγόμενων κόνεων που επιτυγχάνονται είναι από 75-85 K.

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας είναι απαραίτητο να προστατευθεί η σκόνη από τοπική τήξη που προκαλείται από τοπικές αλλαγές στη σύσταση. Γι' αυτόν το λόγο, αρχίζει η έψηση από χαμηλότερες θερμοκρασίες που σταδιακά αυξάνονται, ενώ ακόμη, οι πολλές ενδιάμεσες λειοτριβήσεις μπορεί να εισαγάγουν ακαθαρσίες στην σκόνη. Είναι επίσης σημαντικό να απομακρύνεται το CO_2 κατά την διάρκεια της αντίδρασης και γι' αυτό οι διατάξεις των φούρνων πρέπει να είναι κατάλληλες για την διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα. [5]

4.2.1 Μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε 2 βήματα

Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι το Bi μπορεί να εξαχνωθεί κατά την ανύψωση της θερμοκρασίας και να αλλάξει έτσι η σύσταση της τελικής σκόνης. Συνθέτοντας την απλή φάση της σκόνης 2212 πρέπει να εξασφαλιστεί ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί και ότι κανένα ανθρακικό οξείδιο του βισμούθιου (όπως το $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ που είναι υπεραγώγιμο στους 30 K) δεν παρουσιάζεται στη σκόνη. Στη μονοφασική σκόνη όλοι οι κόκκοι έχουν τις ίδιες μηχανικές ιδιότητες. [5]

Προκειμένου λοιπόν να μειωθεί ο χρόνος της αντίδρασης και να αποφευχθεί το πρόβλημα της εξαχνωσης του βισμούθιου, η παρασκευή της 2212 σκόνης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια-βήματα. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η ανάμιξη των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO και η αντίδραση τους πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία, στους 930-960°C για χρονική διάρκεια από 10-72h, οπότε λαμβάνεται η ένωση $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$. Στη συνέχεια προστίθεται το Bi_2O_3 στην κατάλληλη στοιχειομετρική αναλογία και ακολουθεί έψηση του μίγματος σε χαμηλότερη θερμοκρασία και για μικρότερο χρονικό διάστημα, γύρω στους 850°C, για 24-60h,

ανάλογα με την διαδικασία ανόπτησης, οπότε αποφεύγεται το πρόβλημα της εξάχνωσης του βισμούθιου που συμβαίνει με τη μέθοδο του ενός βήματος και προκύπτει τελικά η επιθυμητή Bi-2212 φάση.

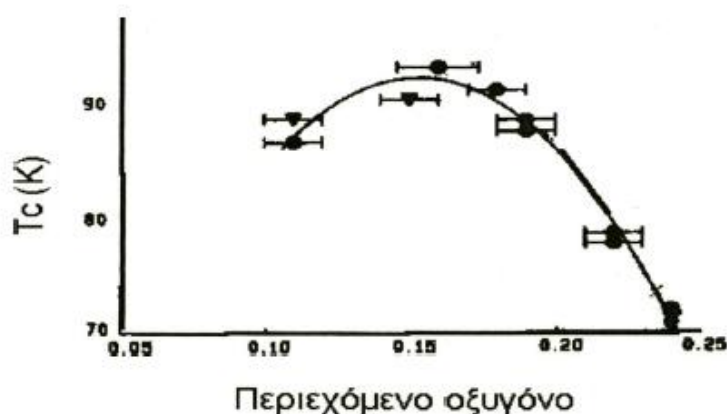
Συνεπώς τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε 2 βήματα, είναι κυρίως η αποφυγή του προβλήματος της εξάχνωσης του βισμούθιου και η μείωση του χρόνου της συνολικής αντιδράσεως.

Καθαρές μονοφασικές σκόνες Bi-2212 είναι δύσκολο να παραχθούν. Η φάση αυτή συνυπάρχει κυρίως με την Bi-2201 φάση και την Bi-2223, μπορούν όμως να βρεθούν και άλλες προσμίξεις, όπως SrCuO₂, Ca₂CuO₃ ή ακόμα και κάποιες φάσεις πλούσιες σε ασβέστιο και στρόντιο άγνωστης στοιχειομετρίας.

4.2.2 Ανόπτηση και οξυγόνωση

Η στοιχειομετρία του οξυγόνου στη σκόνη Bi-2212 και το κατά πόσο αυτή επηρεάζει τις υπεραγωγικές ιδιότητες είναι ένα θέμα που έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την οξυγόνωση του υλικού και οι σημαντικότεροι είναι η διαδικασία παρασκευής, η θερμοκρασία και η διάρκεια ανόπτησης, ο ρυθμός ψύξης και το περιβάλλον αέριο.

Έχει βρεθεί ότι υπάρχει άμεση εξάρτηση της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c και του ποσοστού οξυγόνωσης στη 2212, και αντίθετα με άλλα υπεραγωγικά υλικά, τα μικρότερα περιεχόμενα οξυγόνου ευνοούν την αύξηση του T_c. Ειδικότερα, η εξάρτηση του T_c από την οξυγόνωση έχει παραβολική μορφή όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, ενώ η βέλτιστη στοιχειομετρία x ως προς το οξυγόνο προκύπτει στην ένωση Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}, για x = 0.2 ή 0.15, αν και έχει διατυπωθεί ότι δεν χρειάζεται περίσσεια οξυγόνου για να είναι η Bi-2212 υπεραγωγική φάση, εφόσον δείγματα με την ακριβή στοιχειομετρία Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν και αυτά υπεραγωγικές ιδιότητες. [5]



Εξάρτηση της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c από την στοιχειομετρία οξυγόνου (x).

Διαδικασίες ανόπτησης σε μεγάλες πιέσεις οξυγόνου και υψηλές θερμοκρασίες καταστρέφουν την υπεραγωγιμότητα διασπώντας την Bi-2212 φάση, το ίδιο όμως συμβαίνει και σε συνθήκες ανόπτησης πολύ χαμηλής πίεσης οξυγόνου σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Σε μελέτες που έχουν γίνει σε μονοκρυστάλλους Bi-2212, έχει βρεθεί ότι οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης του δείγματος ευνοούν την υπεραγωγιμότητα, ενώ η T_c και η ΔT δεν επηρεάζονται σχεδόν καθόλου από τη διάρκεια ανόπτησης αλλά κυρίως από τη θερμοκρασία ανόπτησης.

Παρ' όλα αυτά οι ίδιες συνθήκες ανόπτησης μπορεί να επιφέρουν αντίθετα αποτελέσματα στις υπεραγώγιμες ιδιότητες των Bi-2212 μονοκρυστάλλων που έχουν υποστεί διαφορετική αρχική θερμική κατεργασία με αποτέλεσμα να έχουν διαφορετικό περιεχόμενο οξυγόνου και αναλογία Sr/Ca. Επίσης δείγματα με το ίδιο περιεχόμενο οξυγόνου αλλά προερχόμενα από διαφορετικές θερμικές κατεργασίες ανόπτησης μπορεί να έχουν διαφορετικές υπεραγώγιμες ιδιότητες. Έτσι, η ολική οξυγόνωση δεν είναι επαρκής παράγοντας για να προσδιοριστεί η υπεραγωγιμότητα, αφού η θέση της περίσσειας οξυγόνου στο πλέγμα έχει σημαντικό ρόλο στην T_c . [5]

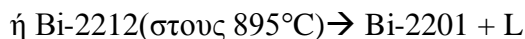
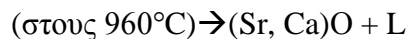
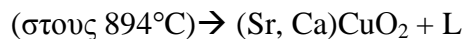
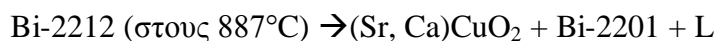
4.2.2.1 Θέση της περίσσειας οξυγόνου στο πλέγμα

Η σύσταση της 2212 έχει μια ενδογενή συγκέντρωση φορέων που δεν προέρχεται από τη μη στοιχειομετρία οξυγόνου. Τα $(Bi-O)_\infty$ επίπεδα της 2212 θεωρούνται ως πηγή οπών, οπότε η ολική συγκέντρωση φορέων προέρχεται και από τα $(Bi-O)_\infty$ επίπεδα και από τη μη στοιχειομετρία οξυγόνου. Ο ρόλος των $(Bi-O)$ επιπέδων δεν είναι ανεξάρτητος της στοιχειομετρίας οξυγόνου, και η επίδραση είναι πιο προφανής σε μικρές αποκλίσεις από την ονομαστική (O_8) στοιχειομετρία οξυγόνου. Επίσης υπάρχει μια άμεση σχέση μεταξύ του c άξονα και της T_c (ή της συγκέντρωσης οπών). Αύξηση του πλέγματος επιφέρει αύξηση της T_c . Οι αλλαγές στο περιεχόμενο οξυγόνου δεν είναι άμεσα υπεύθυνες για τις αλλαγές στη συγκέντρωση των οπών, αλλά επιφέρουν αλλαγές στον c άξονα που οδηγούν σε ανακατανομή των οπών μεταξύ των $(Bi-O)_\infty$ και Cu-O επιπέδων. Η μείωση του c άξονα προκαλείται από τη μείωση του διαχωρισμού των Bi-O επιπέδων. Αν το οξυγόνο προστίθεται στα Bi-O επίπεδα, συμβαίνει ανακατανομή των ατόμων Bi και O για να πάρουν το πρόσθετο οξυγόνο, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόστασης μεταξύ των Bi-O επιπέδων.

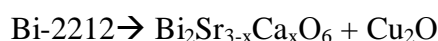
Έτσι, οι αλλαγές στην T_c δεν προέρχονται μόνο από αλλαγές στην συγκέντρωση των οπών, αλλά και από την ανακατανομή των οπών λόγω αλλαγών στο πλέγμα. Η προσθήκη οξυγόνου στα Cu-O επίπεδα δεν επηρεάζει τον c άξονα και η κρίσιμη θερμοκρασία δεν αλλάζει. [5]

4.2.3 Αντιδράσεις αποικοδόμησης της Bi-2212 φάσης

Στον αέρα η Bi-2212 φάση, διασπάται κατά τον ακόλουθο τρόπο:



Σε χαμηλή πίεση οξυγόνου η 2212 διασπάται ως εξής:

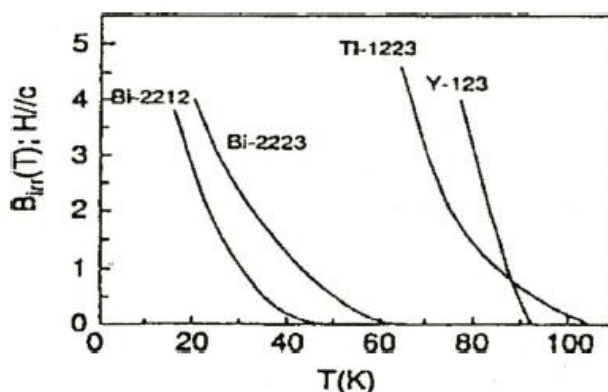


Όταν η σύσταση της 2212 είναι πλούσια σε ασβέστιο η διάσπαση ακολουθεί διαφορετικό δρόμο:



4.2.4 Μαγνητικές ιδιότητες της Bi-2212 φάσης

Συγκρίνοντας τον υπεραγωγό Bi-2212 με άλλους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών προκύπτει το συμπέρασμα ότι έχει μια πολύ χαμηλή γραμμή αντιστρεψιμότητας, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.



Γραμμές αντιστρεψιμότητας για τους υπεραγωγούς Bi-2212, Bi-2223, Y-123 και TI-1223.

Οι ενέργειες καρφώματος στον Bi-2212 είναι μικρότερες από αυτές άλλων υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών με αποτέλεσμα να είναι έντονο το φαινόμενο του ερπυσμού. Το πρόβλημα του ερπυσμού μπορεί να μειωθεί με αύξηση της πυκνότητας των κέντρων καρφώματος και ταυτόχρονη μείωση του μεγέθους του κάθε κέντρου είτε με τεχνητά δημιουργούμενες κολωνοειδείς ατέλειες που προκαλούν ισχυρό και ανισοτροπικό κάρφωμα. [5]

Παρόλο το πρόβλημα της χαμηλής γραμμής αντιστρεψιμότητας, ο Bi-2212 είναι ένας πολλά υποσχόμενος υπεραγωγός για τεχνολογικές εφαρμογές διότι η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος δεν μεταβάλλεται απότομα στα μικρά μαγνητικά πεδία, δηλαδή δεν παρουσιάζει το πρόβλημα των ασθενών συνδέσμων μεταξύ των κόκκων που παρουσιάζουν άλλα υπεραγωγίμα συστήματα, όπως αυτό του YBCO.

Γενικά, στους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, τα όρια των κόκκων συμπεριφέρονται ως ασθενείς σύνδεσμοι, μειώνοντας έτσι την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος J_c . Αυτό οφείλεται στο ότι το μήκος συνάφειας είναι πολύ μικρό στα υλικά αυτά. Τα όρια των κόκκων είναι σχεδόν των ίδιων διαστάσεων με το μήκος συνάφειας. Ο υπεραγωγός BSCCO όμως, έχει καλλίτερη μικροδομή, στην οποία οι κόκκοι, που είναι σε μορφή «πλακιδίων», είναι προσανατολισμένοι και οι c-άξονες των κόκκων είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Το ρεύμα ρέει κυρίως στα επίπεδα CuO_2 μεταξύ των κόκκων και η μεταφορά ρεύματος μεταξύ των κόκκων γίνεται συνεπώς κατά μήκος των ορίων των c-αξόνων που είναι μεγάλης επιφάνειας. [5]

4.3 Μορφοποίηση κεραμικών υπεραγωγών

Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές μορφοποίησης που αφορούν την δημιουργία συμπαγών πολυκρυσταλλικών υπεραγωγών $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, σε απλά σχήματα, είναι η μονοαξονική και η ψυχρή ισοστατική συμπίεση.

Κατά την μονοαξονική συμπίεση, το αντικείμενο σχηματοποιείται με συμπίεση της πρώτης ύλης μέσα σε καλούπι, κατά μία μόνο διεύθυνση. Ο βαθμός συμπίεσης επιδρά στην πυροσυσσωμάτωση του υλικού κατά την έψηση.

Με την ισοστατική συμπίεση εφαρμόζεται ομοιόμορφη πίεση σε όλη την μάζα της πρώτης ύλης και έτσι αποφεύγεται ανισοτροπία των μηχανικών ιδιοτήτων που συνήθως συμβαίνει με την μονοαξονική συμπίεση. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται σε αυτόκλειστο όπου η επιθυμητή τιμή πίεσης εξασφαλίζεται με την διοχέτευση υγρού υπό πίεση. Η κεραμική σκόνη βρίσκεται μέσα σε καλούπι πολυμερούς υλικού, εξασφαλίζοντας την ομοιόμορφη μεταφορά της πίεσης στο υλικό.

4.4 Πυροσυσσωμάτωση

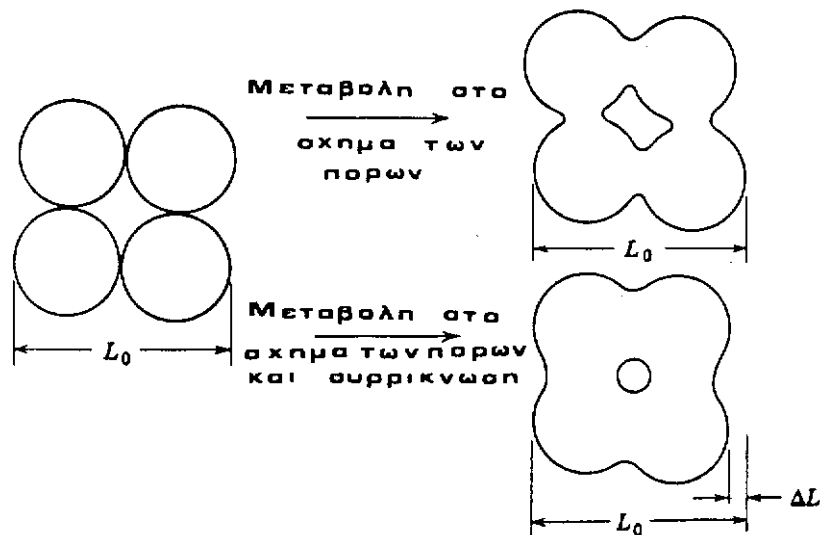
Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διεργασία με την οποία επέρχεται η δομική διασύνδεση των επί μέρους συστατικών ενός κεραμικού συστήματος κατά την έψηση, με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και στο μέγεθος των πόρων. Με τη διεργασία αυτή, ένα πορώδες και χαλαρό συσσωμάτωμα μετατρέπεται σε ισχυρό και συμπαγές σώμα. Αφορά δηλαδή το στάδιο της έψησης των κεραμικών, κατά το οποίο αυξάνεται προοδευτικά η πυκνότητα του υλικού καθώς αυτό συρρικνώνεται με ταυτόχρονη μείωση του πορώδους του.

Η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να γίνει με όλα τα συστατικά του συστήματος στη στερεή κατάσταση (solid state sintering), είτε με μερικά συστατικά στην υγρή κατάσταση (liquid phase sintering). Όταν η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται χωρίς τήξη των πρώτων υλών, η διεργασία ονομάζεται πυροσυσσωμάτωση στερεάς κατάστασης (solid state sintering) ενώ όταν γίνεται παρουσία μικρής ποσότητας

τήγματος, καλείται πυροσυσσωμάτωση μέσω αντιδρώντος υγρού (reactive liquid phase sintering), όπου το τήγμα δρα ως συνδετικό υλικό και λόγω της ελάττωσης του πορώδους προσδίδει αυξημένη μηχανική αντοχή στο τελικό προϊόν.

Όταν μορφοποιήσουμε με συμπίεση ένα κονιόδες υλικό σε κάποιο σχήμα, έχουμε ένα πορώδες περίπου 25% έως 60% κατ' όγκο, ανάλογα με τη φύση και την κοκκομετρική κατανομή του υλικού και τη μέθοδο μορφοποίησης. Για να μεγιστοποιήσουμε ορισμένες ιδιότητες των κεραμικών, όπως π.χ. μηχανική αντοχή, θερμική αγωγιμότητα, χημική αντοχή σε διάβρωση και άλλες, πρέπει να εξαλειφθεί αυτό το πορώδες. Αυτό επιτυγχάνεται με την πυροσυσσωμάτωση όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Αυτές λοιπόν ακριβώς οι μεταβολές επιτυγχάνονται με την πυροσυσσωμάτωση, και περιλαμβάνουν μεταφορά υλικού από κάποιο σημείο της μάζας του σε ένα άλλο. Το είδος των μεταβολών που μπορεί να επέλθουν φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Μεταβολές στη μορφή και στο μέγεθος των πόρων κατά την έψηση.

Οι πόροι που υπάρχουν αρχικά μπορεί ν' αλλάξουν σχήμα παίρνοντας σφαιροειδή ή σφαιρική μορφή, χωρίς να μεταβληθούν ως προς το μέγεθος. Συνήθως όμως, κατά την έψηση μεταβάλλονται και ως προς το μέγεθος, και ως προς το σχήμα, και γίνονται μικρότεροι και σφαιρικότεροι όσο προχωρεί η έψηση.

4.4.1 Ωθούσα δύναμη και στάδια πυροσυσσωματώσεως

Η ωθούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση είναι η ταπείνωση της ελεύθερης ενθαλπίας λόγω ελαττώσεως της επιφάνειας αφενός, και της επιφανειακής ενέργειας αφ' ετέρου, λόγω εξαλείψεως της διεπιφάνειας στερεού-ατμού.

Μπορούμε να διακρίνουμε τρία στάδια κατά την πορεία της πυροσυσσωματώσεως. Κατά το αρχικό στάδιο σχηματίζονται "λαιμοί" στα σημεία επαφής των τεμαχιδίων, και συνήθως, αλλά όχι πάντα, τα κέντρα των τεμαχιδίων πλησιάζουν μεταξύ τους. Καθώς οι λαιμοί μεγεθύνονται, έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και αναπτύσσεται μία δομή με διασυνδεδεμένους πόρους και συνεχές στερεό, που ορίζεται σαν ενδιάμεσο στάδιο. Με την πρόοδο της διεργασίας, οι πόροι απομονώνονται σε φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού, και αυτό ορίζεται σαν το τελικό στάδιο της πυροσυσσωματώσεως.

Συνήθως, κατά τη διάρκεια και των τριών σταδίων της πυροσυσσωματώσεως, παρατηρείται και μείωση του όγκου του υλικού. Κατά το τελευταίο στάδιο, κάτω από ορισμένες συνθήκες, μπορεί να προκύψει μεγέθυνση των πόρων και διόγκωση του σώματος.

Στο αρχικό στάδιο, στα σημεία επαφής των κόκκων δημιουργούνται γέφυρες με την μορφή 'λαιμών' που συνδέουν τους κόκκους αυτούς μεταξύ τους. Σε αυτό το στάδιο γίνονται οι ταχύτερες μεταβολές κατά την πυροσυσσωμάτωση ενώ οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας προς τον λαιμό, που πραγματοποιούνται είναι αυτοί που περιγράφονται παρακάτω.

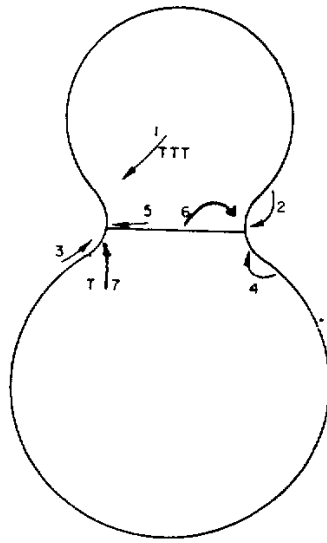
4.4.2 Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας κατά το αρχικό στάδιο πυροσυσσωματώσεως

Σε μικροσκοπική κλίμακα, η πυροσυσσωμάτωση γίνεται με μεταφορά μάζας, μέσω διαφόρων μηχανισμών.

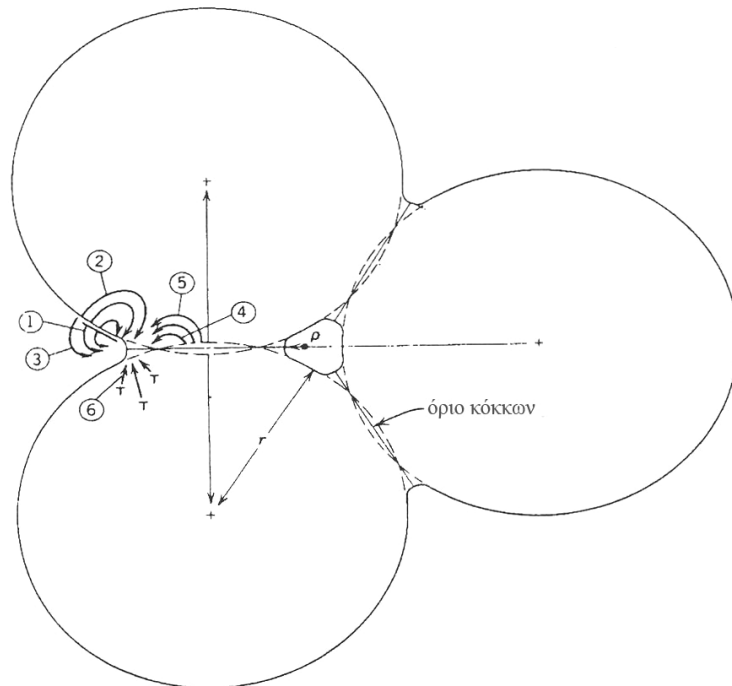
Οι ταχύτερες μεταβολές κατά την πυροσυσσωμάτωση ενός σώματος επέρχονται κατά το αρχικό στάδιο. Οι δυνατοί μηχανισμοί είναι πολλοί, και η συμμετοχή κάθε ενός στο φαινόμενο δεν είναι πάντοτε εύκολο να εκτιμηθεί με ακρίβεια.

Ας θεωρήσουμε δύο σφαιρικά κρυσταλλικά σωματίδια σε επαφή κατά το αρχικό στάδιο πυροσυσσωματώσεως όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Το όριο που σχηματίστηκε μεταξύ των κρυσταλλιτών αυτών είναι μία καταβόθρα σημειακών διαταραχών και μια οδός διαχύσεως για άτομα. Οι δυνάμεις επιφανειακής τάσεως δημιουργούν τάσεις συμπίεσεως κάτω από κυρτές επιφάνειες και εφελκυστικές κάτω από κοίλες.

Αυτή η διαφορά τάσεων προκαλεί διαφορά στην τιμή του χημικού δυναμικού των ατόμων στις δύο περιοχές, και επομένως προκαλείται κίνηση των ατόμων προς την επιφάνεια του λαιμού.



Δυνατοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας κατά το αρχικό στάδιο πυροσυσσωμάτωσης.



Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας κατά την πυροσυσσωμάτωση.

Μηχανισμοί για τη μεταφορά μάζας κατά το αρχικό στάδιο της πυροσυσσωματώσεως

Αριθ. Μηχανισμού (Σχ. 3.12)	Όδος μεταφοράς	Εροέλκυση υλικού	Τεματικό σημείο υλικού
1	Πλαστική παραμόρφωση	Γραμμικές άταξιες στη μάζα υλικού	Λαιμός
2	Εξάτμιση-συμπύκνωση	Επιφάνεια	Λαιμός
3	Επιφανειακή διάχυση	Επιφάνεια	Λαιμός
4	Ενδοκρυσταλλική διάχυση	Επιφάνεια	Λαιμός
5	Διάχυση μέσω ορίων κρυσταλλιτών	Όρια κρυσταλλιτών	Λαιμός
6	Ενδοκρυσταλλική διάχυση	Όρια κρυσταλλιτών	Λαιμός
7	Ενδοκρυσταλλική διάχυση	Γραμμικές άταξιες στη μάζα του υλικού	Λαιμός

Οι δυνατοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας είναι οι ακόλουθοι:

1. Πλαστική παραμόρφωση (κίνηση γραμμικών αταξιών). Κατά το μηχανισμό αυτό επέρχεται συσσωμάτωση μέσω μακροσκοπικής ροής υλικού προς την επιφάνεια του λαιμού αν οι τάσεις που υπάρχουν είναι αρκετά υψηλές. Είναι πιθανό ότι αυτός ο μηχανισμός είναι σημαντικός κατά την αρχική μόνο φάση του σταδίου αυτού, όταν οι επικρατούσες τάσεις υπερβαίνουν την απαιτούμενη για πλαστική παραμόρφωση. Η συμμετοχή του μηχανισμού αυτού στο φαινόμενο μειώνεται ταχύτατα κατά την πρόοδο της πυροσυσσωματώσεως.

2. Μηχανισμός εξάτμισης-συμπυκνώσεως. Οφείλεται στο γεγονός ότι η τάση ατμών του υλικού στα σωματίδια είναι υψηλότερη απ' ό,τι στο λαιμό και επομένως υπάρχει μεταφορά υλικού με εξάτμιση από τις κυρτές επιφάνειες και συμπύκνωση στις κοίλες (λαιμός).

3. Επιφανειακή διάχυση από την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων προς το λαιμό, λόγω της αντίστοιχης διαφοράς χημικού δυναμικού.

4. Ενδοκρυσταλλική διάχυση ατόμων που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια σωματιδίων, προς το λαιμό, λόγω της αντίστοιχης διαφοράς χημικού δυναμικού.

5. Διάχυση μέσω ορίων κρυσταλλιτών, ατόμων προερχόμενων από τα όρια κρυσταλλιτών, προς το λαιμό. Αυτό συμβαίνει επειδή οι εφελκυστικές τάσεις λίγο πιο κάτω από την επιφάνεια του λαιμού εξουδετερώνονται από τάσεις συμπίεσης στο κέντρο του ορίου κρυσταλλιτών. Αυτή η διαφορά τάσεως δημιουργεί μία αντίστοιχη διαφορά χημικού δυναμικού στο υλικό, που τείνει να μεταφέρει άτομα από το όριο κρυσταλλιτών προς το λαιμό.

6. Ενδοκρυσταλλική διάχυση ατόμων προερχόμενων από τα όρια κρυσταλλιτών προς το λαιμό. Η αιτία είναι η ίδια όπως στην προηγούμενη περίπτωση, αλλά διαφέρει η όδος μεταφοράς.

7. Ενδοκρυσταλλική διάχυση ατόμων από τη μάζα του υλικού προς το λαιμό. Τα άτομα αυτά βρίσκονται σε ελαττώματα δομής, όπως γραμμικές αταξίες, και η ωθούσα δύναμη είναι η ίδια με της περιπτώσεως 5, αλλά εξασθενημένη.

Στα παραπάνω σχήματα εικονογραφούνται όλες αυτές οι περιπτώσεις, που συνοψίζονται και στον παραπάνω πίνακα.

Από τους επτά μηχανισμούς που αναφέρθηκαν, αυτοί με νούμερο 2, 3 και 4 προκαλούν μόνο αύξηση της διαμέτρου του λαιμού, δηλαδή ισχυροποίηση του σώματος, αλλά όχι και συρρίκνωση του όγκου (αύξηση της ογκικής πυκνότητας), αφού δεν προκαλούν προσέγγιση των κέντρων των σωματιδίων. Μάλιστα, οι μηχανισμοί αυτοί πολλές φορές παρεμποδίζουν τη συρρίκνωση γιατί η υπερβολική αύξηση του λαιμού μειώνει την ωθούσα δύναμη συσσωματώσεως. Αντίθετα, οι υπόλοιποι μηχανισμοί προκαλούν και συρρίκνωση της μάζας του σώματος και κατά συνέπεια πύκνωση.

Στο ενδιάμεσο στάδιο, καθώς οι λαιμοί μεγεθύνονται, έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και αναπτύσσεται ένα δίκτυο από συνεχές στερεό και πόρους στα όρια των κόκκων, όπως προείπαμε. Όλοι οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας που αναφέρθηκαν ισχύουν και εδώ.

Τα άτομα της επιφάνειας των σωματιδίων με την διάχυση τους μέσω των ορίων των κόκκων, 'γερμίζουν' το κενό των πόρων με μία κίνηση που ευνοείται θερμοδυναμικά, αφού οδηγεί σε μείωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας του υλικού. Τόσο η συνεχώς ελαττωμένη επιφανειακή ενέργεια όσο και η διαρκώς αυξανόμενη απόσταση μεταφοράς μάζας οδηγούν σε σημαντική μείωση του ρυθμού πυροσυσσωμάτωσης.

Με την πρόοδο της πυροσυσσωμάτωσης, οι πόροι στρογγυλεύουν και μπορεί να εμποδίσουν την μεγέθυνση των κόκκων ή να εγκλωβιστούν από τα κινούμενα όρια των αναπτυσσόμενων κόκκων, είτε να διαχωριστούν από αυτά και να απομονωθούν στο εσωτερικό τους. Αυτό δύναται να συμβεί όταν η ταχύτητα κίνησης των ορίων γίνει αρκετά μεγαλύτερη από την δική τους, ενώ λέγεται ότι η εμφάνιση τους καθορίζει την έναρξη του τελευταίου σταδίου. Μέσα στους πόρους πολλές φορές μπορεί να παγιδευτεί αέριο, εμποδίζοντας σε μεγάλο βαθμό την πύκνωση του υλικού.

Στο τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης, με την πρόοδο της διεργασίας, οι πόροι απομονώνονται σε φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού. Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί εδώ είναι η διάχυση των ατόμων που βρίσκονται στα όρια των κρυσταλλιτών μέσω των ορίων καθώς και η διάχυση ενδοκρυσταλλικά προς τους πόρους. Για τον λόγο αυτό, κλειστοί πόροι που βρίσκονται μακριά από τα όρια των κρυσταλλιτών απαλείφονται πολύ δύσκολα αφού τα άτομα από τα όρια των κρυσταλλιτών, δεν μπορούν να κινηθούν προς τους πόρους μέσω των ορίων και η απόσταση για την ενδοκρυσταλλική διάχυση είναι πολύ μεγάλη.

Για να παραχθεί έτσι υλικό με μεγάλη πυκνότητα, θα πρέπει να αποφευχθεί η μεγέθυνση των κρυσταλλιτών, ώστε οι πόροι να βρίσκονται κοντά στα όρια τους.

Αύξηση του πορώδους, που πολλές φορές παρατηρείται κατά τα αρχικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, οφείλεται είτε στην ύπαρξη συσσωματωμάτων στις λεπτόκοκκες κόνεις που πυροσυσσωματώνονται γρήγορα αφήνοντας μεταξύ τους πόρους, είτε στην ταχύτατη μεγέθυνση των κρυσταλλιτών όπου τα κινούμενα όρια τους παρασύρουν μαζί τους και τους πόρους. Λύση σε αυτό το πρόβλημα δίνει η διεργασία της λειοτριβήσης, ακολουθούμενη από μία δεύτερη κατεργασία πυροσυσσωμάτωσης.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που ελέγχουν την πυκνότητα του τελικού προϊόντος, κατά την πυροσυσσωμάτωση με διεργασία διαχύσεως σε στερεά κατάσταση, είναι τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης όπως το μέγεθος των κόκκων, η κατανομή τους και η επιφανειακή ενέργεια, αλλά και παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης, η πίεση μορφοποίησης και συχνά και η ατμόσφαιρα όπου γίνεται η πυροσυσσωμάτωση.

Κόνεις με μικρότερα σωματίδια πυροσυσσωματώνονται πιο γρήγορα από άλλες με μεγαλύτερα, λόγω της μεγαλύτερης ελεύθερης επιφάνειας τους και της συνολικής επιφανειακής ενέργειας καθώς και λόγω των μικρότερων δρόμων διάχυσης. Υψηλής καθαρότητας σκόνες με μικρό μέγεθος κόκκων και στενή κατανομή μεγέθους, οδηγούν σε ομοιογενή υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες.

Προκειμένου η τελική σκόνη να οδηγεί σε ομοιογενώς πυροσυσσωματωμένα και πυκνά δείγματα με καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες, θα πρέπει να παρουσιάζει χημική ομοιογένεια και να αποτελείται από μικρού μεγέθους κόκκους. Από τα παραπάνω λοιπόν, συνάγεται πως η επισταμένη λειοτρίβηση των κόνεων των πρώτων υλών, είναι αναγκαία και καθοριστικός παράγοντας για την επίτευξη της υπεραγωγίμης φάσης.

Κεφάλαιο 5^ο

Υλοποίηση Πειραμάτων. Σύνθεση Κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η βελτίωση της διαδικασίας για την παρασκευή μονοφασικών κόνεων μεγάλης καθαρότητας της υπεραγωγίμης φάσης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης και ο χαρακτηρισμός αυτών.

Αναλυτικότερα, στα πλαίσια αυτής της εργασίας, η παρασκευή της υπεραγωγίμης κόνεως $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης βελτιώθηκε με την πραγματοποίηση της μεθόδου σε δύο και κυρίως σε τρία στάδια, έναντι του ενός σταδίου που αποτελεί τον συνήθη τρόπο παρασκευής, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Επίσης, διαφοροποιήθηκε ο θερμικός κύκλος πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης της παραχθείσας σκόνης, με αποτέλεσμα την βελτίωση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων της.

Ειδικότερα, η εργασία κινήθηκε σε τρεις βασικούς άξονες. Ο πρώτος ήταν η σύνθεση της υπεραγωγίμης φάσης 2212 με τους συνήθεις και διαδεδομένους τρόπους παρασκευής. Τον δεύτερο άξονα αποτέλεσε η βελτίωση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μέσω της πραγματοποίησής της σε δύο και τρία βήματα, καθώς επίσης και η βελτίωση του θερμικού κύκλου-προφίλ παρασκευής της σκόνης ως προς την θερμοκρασία και τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης. Τέλος, τον τρίτο άξονα, αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης του MgO (οξειδίου του μαγνησίου) στην υπεραγωγίμη φάση Bi-2212, ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία, την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Για την παρασκευή της σκόνης του υπεραγωγού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, η οποία στηρίζεται στην ανάμιξη των πρώτων υλών (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO) και στην κατάλληλη θερμική κατεργασία του μίγματος. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης βελτιώθηκε και πραγματοποιήθηκε σε δύο και τρία βήματα, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Η διαδικασία παρασκευής της υπεραγωγίμης σκόνης Bi-2212 σε δύο και τρία βήματα, δεν αναφέρεται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε επίσης βελτίωση του θερμικού κύκλου παρασκευής της σκόνης (θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης) με αποτέλεσμα την παραγωγή σκόνης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, με πολύ καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες. Βάση του κύκλου αυτού διαπιστώθηκε ότι για την παρασκευή της υπεραγωγίμης σκόνης, δεν είναι απαραίτητο το στάδιο της ανόπτησης της σκόνης σε περιβάλλον Ar ή O_2 .

Από τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, προκύπτει ότι η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης οδηγεί στην παρασκευή ομοιογενών υπεραγωγίμων κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μεγάλης καθαρότητας και με πολύ καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες, σύμφωνα με τη βελτίωση του θερμικού κύκλου παρασκευής και με τη μέθοδο των δύο και τριών βημάτων. Επίσης η προσθήκη MgO στην φάση 2212, φαίνεται πως έχει θετικές επιδράσεις σε ποικίλα μεγέθη.

5.1 Σχεδιασμός – ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας

Η παρασκευή της υπεραγώγιμης σκόνης της 2212 φάσης, πραγματοποιείται με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε ένα ή δύο βήματα. Βάσει της μεθόδου σε ένα βήμα, αναμιγνύονται στην κατάλληλη στοιχειομετρία οι πρώτες ύλες Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO . Το μίγμα που προκύπτει μελετάται ως προς τις θερμικές του ιδιότητες με τη μέθοδο της θερμικής ανάλυσης DTA (διαφορική θερμική ανάλυση), έτσι ώστε να προκύψει ο βέλτιστος θερμικός κύκλος της κατεργασίας του μίγματος που θα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή, πυροσυσσώματωση και ανόπτηση της σκόνης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Κατά τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε δύο βήματα, αρχικά αναμιγνύονται οι πρώτες ύλες SrCO_3 , CaCO_3 και CuO και ακολουθεί θερμική κατεργασία του μίγματος. Κατόπιν, προστίθεται το Bi_2O_3 και ακολουθεί εκ νέου, θερμική κατεργασία του μίγματος. Ακολουθώντας οι παραγόμενες σκόνης χαρακτηρίζονται ως προς τις ιδιότητες τους, με τις μεθόδους της περίθλασης των ακτινών X, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM, της DC μαγνήτισης και με μετρήσεις της ειδικής αντίστασής τους. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών, έγινε σύγκριση των ανωτέρω μεθόδων. Ο χαρακτηρισμός των κόνεων καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα αναλυθούν διεξοδικά στα επόμενα κεφάλαια.

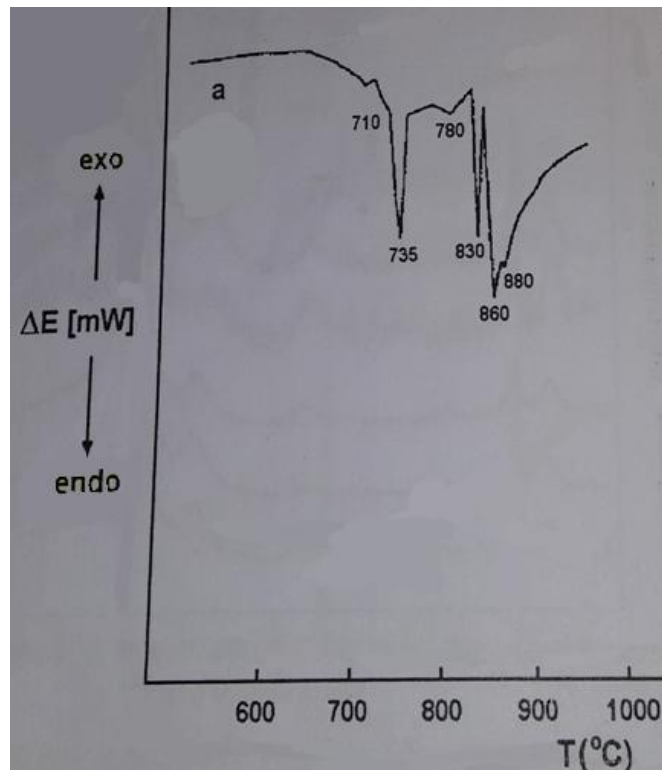
5.2 Θεωρητική ανάλυση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης

5.2.1 Μέθοδος του ενός βήματος

Για την παρασκευή της υπεραγώγιμης φάσης Bi-2212, τα πρόδρομα υλικά, δηλαδή οι πρώτες ύλες των Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αναμιγνύονται στην κατάλληλη αναλογία κατιόντων, που αντιστοιχεί σε στοιχειομετρία Bi:Sr:Ca:Cu 2:2:1:2 και υπόκεινται σε επισταμένη λειοτριβήση. Το μίγμα των παραπάνω πρόδρομων υλικών, υπόκειται σε έψηση για 96 ώρες στους 845°C σε περιβάλλον αέρα, με δύο ενδιάμεσα επιπλέον στάδια λειοτριβήσης. Το πρώτο στάδιο ενδιάμεσης λειοτριβήσης γίνεται με την πάροδο 24 ωρών από την αρχή της έψησης και το δεύτερο όταν έχουν περάσει 48 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται να ψηθεί και να υποστεί πυροσυσσώματωση μέχρι το πέρας των 96 ωρών. Τα διαφορετικά στάδια στον ανωτέρω θερμικό κύκλο, υπολογίστηκαν μέσω της μελέτης της θερμικής συμπεριφοράς των πρώτων υλών με τη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Με αυτόν τον τρόπο βρέθηκε η βέλτιστη θερμοκρασία και χρονική διάρκεια έψησης. [13]

Για την παραγωγή της 2212 φάσης, μέσω της μεθόδου της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, είναι απαραίτητες οι μετρήσεις της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του μίγματος των πρώτων υλών. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η θεωρητικώς αναμενόμενη συμπεριφορά του μίγματος των πρώτων υλών του BSCCO, σε εύρος θερμοκρασιών από 20°C μέχρι 950°C .

Είναι εύλογο να σημειώσουμε πως οι ανεστραμμένες κορυφές που φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα, αντιστοιχούν σε ενδόθερμες κορυφές. Δηλαδή όποτε λαμβάνει χώρα μια ενδόθερμη διαδικασία όπως τήξη ή κάποια ενδόθερμη αντίδραση, αυτή απεικονίζεται με τις βυθίσεις, δηλαδή τις ανεστραμμένες αυτές κορυφές.



Αποτελέσματα με τη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA, του μίγματος των πρώτων υλών, για την παρασκευή του BSCCO μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης.

Η θερμική ανάλυση του μίγματος των πρώτων υλών Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , μας δείχνει πως στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 710°C και 780°C , λαμβάνει χώρα η αποσύνθεση των ανθρακικών αλάτων, δηλαδή των SrCO_3 και CaCO_3 , έχουμε δηλαδή μια ενδόθερμη κορυφή. Η άλλη ενδόθερμη κορυφή στους 830°C αντιστοιχεί στην τήξη του Bi_2O_3 . Τέλος, η ύπαρξη των ενδόθερμων κορυφών στο διάστημα $860^\circ\text{C} - 880^\circ\text{C}$ είναι πιθανώς συνυφασμένες με τη δημιουργία της υγρής φάσης λόγω της τήξης της υπεραγωγίμης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ φάσης.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, αρκετές δοκιμές διεξάγονται με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου θερμικού κύκλου για την 2212 φάση, που ανταποκρίνεται στις εκάστοτε χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες. Το μίγμα των πρώτων υλών εμφανίζει συνήθως τη βέλτιστη θερμική συμπεριφορά για θερμοκρασίες στην περιοχή των 845°C . Επίσης, ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας είναι ο χρόνος αντίδρασης και έχει βρεθεί πως ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης για την ολοκλήρωση της αντίδρασης στερεάς κατάστασης είναι 96 ώρες. Ο χρόνος αυτός των 96 ωρών είναι επαρκής για την παραγωγή της υπεραγωγίμης σκόνης, και δε δημιουργούνται προβλήματα, καθώς η τήξη του υπεραγωγίμου υλικού λαμβάνει χώρα στους 870°C . [13]

Συνεπώς συμπεραίνεται πως η έψηση είναι καλό να γίνεται για χρονικό διάστημα αντίδρασης 96 ωρών και στην θερμοκρασιακή περιοχή των 845°C , πριν από το σημείο στο οποίο αρχίζει έντονα η εξάχνωση του Bi_2O_3 και με τη μεσολάβηση δύο ενδιάμεσων σταδίων λειοτριβήσεως, ένα με την πάροδο των 24 ωρών και ένα με την πάροδο των 48 ωρών από την αρχή της έψησης. Η παραπάνω διαδικασία είναι επαρκής και οδηγεί στην παρασκευή της 2212 υπεραγωγίμης φάσης. [13]

5.2.2 Μέθοδος των δύο βημάτων

Όπως έχουμε προαναφέρει, η μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης, αποτελεί τον πιο απλό και οικονομικό τρόπο για την επίτευξη ομογενών υπεραγωγίμων κόνεων, παρά το γεγονός πως είναι χρονοβόρα και απαιτεί ενδιάμεσα στάδια λειοτριβήσεως για να επιτευχθούν οι ανωτέρω ομογενείς υπεραγωγίμες σκόνες.

Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις όσον αφορά την υλοποίηση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης για την σύνθεση της 2212 φάσης. Στην μέθοδο του ενός βήματος, όπως είδαμε παραπάνω, οι πρώτες ύλες Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αναμιγνύονται στην κατάλληλη στοιχειομετρία και μετά από αντίδραση σε αυξημένες θερμοκρασίες στο θερμοκρασιακό διάστημα $800\text{-}880\text{ }^\circ\text{C}$, το μείγμα λειοτριβείται και υπόκειται ξανά σε έψηση. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι η αντίδραση να ολοκληρωθεί, χρησιμοποιώντας κυρίως ως μέσο τον αέρα για την ανόπτηση του μίγματος. Η όλη διαδικασία διαρκεί από 75 ώρες μέχρι 6 ημέρες και για την ολοκλήρωση της αντίδρασης χρειάζονται αρκετοί θερμοκοί κύκλοι. Το τελικό προϊόν περιέχει εκτός από την 2212 φάση και άλλες φάσεις, όπως κυρίως την φάση 2201, η οποία επηρεάζει τις υπεραγωγίμες ιδιότητες της 2212 φάσης. Επιπρόσθετα, εξαιτίας του μεγάλου χρονικού διαστήματος θέρμανσης, κοντά και υπερβαίνοντας το σημείο τήξης του Bi_2O_3 , παρατηρείται μειωμένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Αυτό συμβαίνει διότι το Bi μπορεί να εξαχωθεί κατά την ανύψωση της θερμοκρασίας και να αλλάξει έτσι η σύσταση της τελικής σκόνης. [14]

Μια παραλλαγή της τυπικής διαδικασίας αντίδρασης στερεάς κατάστασης ενός βήματος, είναι η παρασκευή της 2212 φάσης με τη μέθοδο των 2 βημάτων, δηλαδή σε 2 διακριτά βήματα.

Το πρώτο βήμα αποτελεί η παρασκευή της πρόδρομης ένωσης $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$, με την ανάμειξη και έψηση των πρώτων υλών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO στις κατάλληλες στοιχειομετρικές αναλογίες και σε αισθητά υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτές της μεθόδου του ενός βήματος. Οι θερμοκρασίες αυτές, αγγίζουν τους $950\text{ }^\circ\text{C}$.

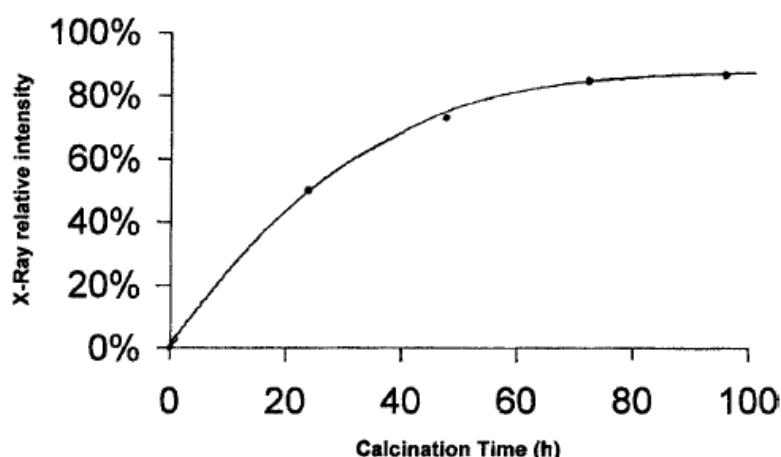
Μετά από τη διαδικασία της ενδιάμεσης λειοτριβήσεως που ακολουθεί, η πτητική, ευεξάτμιστη χημική ένωση του Bi_2O_3 , προστίθεται στην κατάλληλη στοιχειομετρική αναλογία και ακολουθεί έψηση του μίγματος, για χρονικό διάστημα μικρότερο από αυτό της μεθόδου του ενός βήματος και σε θερμοκρασίες κοντά, αλλά όχι υπερβαίνοντας κατά πολύ το σημείο τήξης της ένωσης Bi_2O_3 , δηλαδή κοντά στη θερμοκρασιακή περιοχή των $850\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό αποτελεί το δεύτερο βήμα της μεθόδου των δύο βημάτων και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή της 2212 φάσης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

Με τη μέθοδο αυτή, επιτυγχάνεται η παραγωγή υπεραγωγίμων κόνεων Bi-2212, με κρίσιμη θερμοκρασία από $75\text{-}85\text{ }^\circ\text{K}$. Ο συνολικός χρόνος παραγωγής που χρειάζεται, είναι λίγο παραπάνω από 60h, περίπου τρεις ημέρες. Και με αυτήν τη μέθοδο, εμπεριέχονται προσμίξεις στο τελικό προϊόν, εξαιτίας κυρίως της 2201 φάσης και της χημικής ένωσης Ca_2CuO_3 , αλλά αισθητά λιγότερες. [14]

Η μέθοδος των δύο βημάτων, αποδεικνύεται πως δίνει καλλίτερα αποτελέσματα από τη μέθοδο του ενός βήματος όσον αφορά την απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης.

Επιπρόσθετα, απαιτείται σημαντικά μικρότερο χρονικό διάστημα για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, 72h σε σχέση με τις 96h και παραπάνω, που απαιτεί η μέθοδος του ενός βήματος. Η μέθοδος του ενός βήματος για αυτόν το λόγο, οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό συνύπαρξης της ανεπιθύμητης 2201 φάσης με την επιθυμητή 2212 φάση, ή ακόμα και με άλλες παρασιτικές φάσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις υπεραγωγίμες ιδιότητες της τελικής κόνεως.

Κάνοντας χρήση της εξάρτησης της έντασης της κύριας κορυφής των μετρήσεων με XRD για την 2212 φάση ($2\theta=33,2^\circ$), σε σχέση με τον συνολικό χρόνο έψησης, εξάγεται το παρακάτω διάγραμμα του σχηματισμού της 2212 φάσης. Όπως φαίνεται, ο σχηματισμός της 2212 φάσης αναπτύσσεται αργά, κατά τα ενδιάμεσα στάδια του θερμικού κύκλου πυροσυσσωμάτωσης. Στις πρώτες 24h της έψησης, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός άλλων φάσεων στο προϊόν (>50%), ενώ μετά από τις 48h της έψησης, οι προσμίξεις βρίσκονται περίπου στο 25%. [14]



Εξάρτηση της έντασης της κύριας κορυφής των μετρήσεων με XRD ($2\theta=33,2^\circ$) της φάσης BSCCO 2212, ως συνάρτηση με τον συνολικό χρόνο έψησης. [14]

Συνεπώς, μετά από πολλούς θερμικούς κύκλους και ποικίλα χρονικά διαστήματα αντιδράσεως όσον αφορά την παραγωγή της 2212 φάσης, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των δύο βημάτων η παραγωγή της 2212 φάσης σε μικρό χρονικό διάστημα, χωρίς την ανόπτηση της κόνεως σε ατμόσφαιρα Ar ή O_2 και κυρίως με αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης με τη μέθοδο των δύο βημάτων, μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο μικρότερο χρονικό διάστημα έψησης καθώς και στη μικρότερη θερμοκρασία έψησης του Bi_2O_3 , που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της εξάχνωσης αυτής της ευεξάτιμστης χημικής ένωσης. Με τη μέθοδο του ενός βήματος αντίθετα, το Bi_2O_3 υπόκειται σε μεγάλο χρονικό διάστημα έψησης καθώς και σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή του δεύτερου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται μερική εξάχνωση του Bi_2O_3 και συνεπώς αλλαγή της σύστασης της τελικής υπεραγωγίμης σκόνης.

Ο θερμικός κύκλος πυροσυσσωμάτωσης των πρόδρομων υλικών, είναι σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την παραγωγή της υπεραγωγίμης φάσης 2212. Διαφορετικοί θερμικοί κύκλοι οδηγούν σε σκόνες με διαφορετικές υπεραγωγίμες ιδιότητες. Η μέθοδος των δύο βημάτων φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη για την παραγωγή της 2212 φάσης, απαιτώντας μικρότερο χρονικό διάστημα για την παραγωγή και με αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης και την ποιότητα της τελικής κόνεως.

Ανακεφαλαιώνοντας, πρέπει να επισημανθεί ξανά, ότι το Bi μπορεί να εξαχνωθεί κατά την ανύψωση της θερμοκρασίας και να αλλάξει έτσι η σύσταση της τελικής σκόνης. Συνθέτοντας την απλή φάση της σκόνης 2212 πρέπει να εξασφαλιστεί ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί και ότι κανένα ανθρακικό οξείδιο του βισμούθιου (όπως το $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ που είναι υπεραγωγίμο στους 30 K) δεν παρουσιάζεται στη σκόνη.

Προκειμένου λοιπόν να μειωθεί ο χρόνος της αντίδρασης και να αποφευχθεί το πρόβλημα της εξάχνωσης του βισμούθιου, η παρασκευή της 2212 σκόνης είναι προτιμότερο να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια-βήματα όπως αναλύσαμε διεξοδικά παραπάνω. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η ανάμιξη των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO και η αντίδραση τους πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία, στους 930-960°C για χρονική διάρκεια από 10-72h, οπότε λαμβάνεται η ένωση $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$. Στη συνέχεια στο δεύτερο στάδιο, προστίθεται το Bi_2O_3 στην κατάλληλη στοιχειομετρική αναλογία και ακολουθεί έψηση του μίγματος σε χαμηλότερη θερμοκρασία και για μικρότερο χρονικό διάστημα, σε σχέση με αυτό της μεθόδου του ενός βήματος, γύρω στους 850°C, για 24-60h, ανάλογα με την διαδικασία ανόπτησης, οπότε αποφεύγεται το πρόβλημα της εξάχνωσης του βισμούθιου που συμβαίνει με τη μέθοδο του ενός βήματος και προκύπτει τελικά η επιθυμητή Bi-2212 φάση.

Συνεπώς τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε 2 βήματα, είναι κυρίως η αποφυγή του προβλήματος της εξάχνωσης του βισμούθιου και συνεπώς η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης, με πολύ καλλίτερες ιδιότητες και καθαρότητα, καθώς και η μείωση του χρόνου της συνολικής αντιδράσεως.

5.3 Μέθοδοι παρασκευής. Κατηγοριοποίηση και ανάλυση πειραματικής διαδικασίας

Σε αυτό το σημείο, θα αναφέρουμε περιεκτικά τις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής που ακολουθήθηκαν για την παραγωγή της 2212 υπεραγωγίμης φάσης, καθώς και θα παρουσιάσουμε τον χωρισμό και την κατηγοριοποίηση του αρχικού υλικού στα επιμέρους ξεχωριστά δείγματα τα οποία και ακολούθησαν διαφορετική επεξεργασία παραγωγής, σύμφωνα με τις διαφορετικές μεθόδους υλοποίησης.

Παρακάτω παρατίθενται τα επιμέρους δείγματα και οι μέθοδοι παρασκευής που επιλέχθηκαν για το κάθε ένα από αυτά.

Δείγμα Α

Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε την μέθοδο παρασκευής του ενός βήματος, όπου τα πρόδρομα υλικά Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αναμίχθηκαν στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία 2:2:1:2 και υπέστησαν επισταμένη λειοτριβήση. Μετά το μίγμα υποβλήθηκε σε έψηση στους 845°C για 96h, δηλαδή 4 ημέρες, με δύο ενδιάμεσες λειοτριβήσεις, μία στις 24h και μία στις 48h από την έναρξη της έψησης.

Επικουρικά σε αυτή τη μέθοδο, ένα μέρος του δείγματος Α ακολούθησε διαφορετική θερμική επεξεργασία. Αναλυτικότερα, ακολούθηθηκε παρεμφερής μέθοδος με αυτή που ακολούθησε ο καθηγητής και εφευρέτης του BSCCO το 1988, κ.Hiroshi Maeda, με σκοπό να συγκριθεί με τη μέθοδο του λεγόμενου ενός βήματος. Τα πρόδρομα υλικά Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αναμίχθηκαν στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία και λειοτριβήθηκαν ενδελεχώς. Στη συνέχεια το μίγμα υποβλήθηκε σε έψηση στους 870°C για 5h και μετά λειοτριβήθηκε ξανά. Ακολούθως, υποβλήθηκε ξανά σε έψηση στους 882°C για 20min και αμέσως μετά στους 872°C για 9h.

Δείγμα Β

Αυτό το δείγμα ακολούθησε τη μέθοδο παρασκευής των δύο βημάτων. Τα πρόδρομα υλικά SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αναμίχθηκαν στην κατιοντική αναλογία 2:1:2, και λειοτριβήθηκαν επισταμένα. Μετά, το μίγμα υποβλήθηκε σε έψηση στους 955°C για 24h με αποτέλεσμα την παραγωγή της χημικής ένωσης $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$. Ακολούθως, στο παραχθέν μίγμα προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα Bi_2O_3 σύμφωνα με την αρχική κατιοντική αναλογία $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3$, να είναι δηλαδή 1:1 και το μίγμα υπέστη πάλι επισταμένη λειοτριβήση. Μετά, υποβλήθηκε ξανά σε έψηση στους 845°C αυτή τη φορά, για άλλες 24h.

Δείγμα Γ

Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε την αποκαλούμενη μέθοδο των τριών βημάτων, που αποτελεί βελτιστοποίηση της μεθόδου των δύο βημάτων. Αναλυτικότερα, η παραχθείσα σκόνη του δείγματος Β με τη μέθοδο των δύο βημάτων, υπόκειται ξανά σε λειοτριβήση έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί πλήρως. Στη συνέχεια η ομογενοποιημένη σκόνη μορφοποιείται και συμπιέζεται με τη βοήθεια πρέσας σε παστίλιες, πελλέτες διαμέτρου 1.3cm και ακολουθεί ξανά έψηση αυτών στους 845°C για 24h. Μετά την θερμική τους κατεργασία, οι πελλέτες λειοτριβούνται έτσι ώστε να επέλθει η κονιοποίησή τους και πάλι.

Επικουρικά σε αυτή τη μέθοδο και για να αποφευχθεί το στάδιο της πελλετοποίησης της σκόνης, ένα μέρος του δείγματος Β ακολούθησε διαφορετική θερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα, ο χρόνος έψησης των πρόδρομων υλικών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO του πρώτου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων στους $955\text{ }^\circ\text{C}$, αντί για 24h μειώθηκε σε 8h. Ο χρόνος έψησης του δεύτερου βήματος, παρέμεινε ο ίδιος, δηλαδή 24h και επίσης δεν χρειάστηκε να γίνει πελλετοποίηση και συνεπώς υλοποίηση του τρίτου βήματος. Ο λόγος της επιλογής της μεθόδου αυτής όσον αφορά την μείωση του χρόνου του πρώτου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων, θα παρουσιαστεί αναλυτικά παρακάτω στην πειραματική διαδικασία.

Δείγμα Δ

Αυτό το δείγμα έχει ακολουθήσει ίδια πορεία παρασκευής με τη μέθοδο των δύο βημάτων και τη βελτιστοποίησή της, δηλαδή την μέθοδο των τριών βημάτων. Είναι ουσιαστικά ίδιο ως προς τη 2212 φάση με το δείγμα Γ, με τη διαφορά πως σε αυτό το δείγμα, στο στάδιο παρασκευής της υπεραγωγίμης σκόνης γίνεται η προσθήκη του MgO , δηλαδή του οξειδίου του μαγνησίου στην κατάλληλη στοιχειομετρία και μελετάται η επίδραση του στην υπεραγωγίμη φάση Bi-2212, ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία, την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Παρακάτω θα παρουσιασθεί αναλυτικά η πειραματική διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων της υπεραγωγίμης κόνεως, με τις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής του καθενός από αυτά.

Ο χαρακτηρισμός των κόνεων κάθε δείγματος, καθώς και τα αποτελέσματα των μετρήσεων τους, θα αναλυθούν διεξοδικά στα επόμενα κεφάλαια. Αναλυτικότερα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων των παρασκευασμένων δειγμάτων Α, Β και Γ, καθώς και των δευτερευουσών, επικουρικών τους δειγμάτων, θα παρουσιασθούν στο κεφάλαιο 7, ενώ τα αποτελέσματα του δείγματος Δ και η επίδραση του MgO στην υπεραγωγίμη φάση 2212, στο κεφάλαιο 8.

5.4 Αντιδραστήρια – Πρώτες ύλες

Τα αντιδραστήρια και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή της υπεραγωγής φάσης BSCCO $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, με τη μέθοδο της στερεάς κατάστασης είναι τα ακόλουθα:

- Bi_2O_3 , τριοξείδιο του βισμούθιου. (Sigma Aldrich, purity > 99.9%).
- SrCO_3 , ανθρακικό στρόντιο. (Sigma Aldrich, purity > 99.9%).
- CaCO_3 , ανθρακικό ασβέστιο. (Sigma Aldrich, purity > 99.0%).
- CuO , οξείδιο του χαλκού. (Sigma Aldrich, purity > 99.0%).
- MgO , οξείδιο του μαγνησίου. (Sigma Aldrich, purity > 97.0%).



Πρώτες Ύλες BSCCO.

5.5 Όργανα – εξοπλισμός της διαδικασίας παρασκευής

5.5.1 Σφαιρόμυλος – Επιλογή διαδικασίας λειοτριβήσης

Κόνεις με μικρότερα σωματίδια, πυροσυσσωματώνονται πιο γρήγορα από άλλες με μεγαλύτερα, λόγω της μεγαλύτερης ελεύθερης επιφάνειας τους και της συνολικής επιφανειακής ενέργειας καθώς και λόγω των μικρότερων δρόμων διάχυσης. Υψηλής καθαρότητας σκόνες με μικρό μέγεθος κόκκων και στενή κατανομή μεγέθους, οδηγούν σε ομοιογενή υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες.

Προκειμένου η τελική σκόνη να οδηγεί σε ομοιογενώς πυροσυσσωματωμένα και πυκνά δείγματα με καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες, θα πρέπει να παρουσιάζει χημική ομοιογένεια και να αποτελείται από μικρού μεγέθους κόκκους. Από τα παραπάνω λοιπόν, συνάγεται πως η επισταμένη λειοτριβήση των κόνεων των πρώτων υλών, είναι αναγκαία και καθοριστικός παράγοντας για την επίτευξη της υπεραγωγίμης φάσης.

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής, αποφασίστηκε η λειοτριβήση να μη γίνει με τον καθιερωμένο τρόπο της χρήσης γουδιού από αχάτη, όπως συνηθίζεται στην ανάμειξη και κονιορτοποίηση των κόνεων. Η χρήση αχάτη συνηθίζεται, διότι ο αχάτης είναι υλικό το οποίο ελαχιστοποιεί τις ξένες προσμίξεις στις αρχικές πρώτες ύλες. Αντιθέτως, για να επιτευχθεί ομοιόμορφο και μικρό μέγεθος των κόκκων των σκονών σε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό, γεγονός που θα επιτρέψει την ευκολότερη υλοποίηση της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, αποφασίστηκε να γίνει χρήση σφαιρόμυλου, με αποτέλεσμα την καλλίτερη λειοτριβήση των κόνεων.

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει, αποδεικνύεται πως η συνήθης διαδικασία λειοτριβήσης, δηλαδή το πλανητικό άλεσμα (planetary milling), το οποίο γίνεται με πλανητικούς, ολικά περιστρεφόμενους μύλους, δεν έχει τόσο καλά αποτελέσματα όσο το άλεσμα που εστιάζει στην συνεχή επαναλαμβανόμενη τριβή μεταξύ των κόκκων των κόνεων (attrition milling). Με την τεχνική του attrition milling, έχουμε σημαντική βελτίωση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων των πρόδρομων υλικών των κόνεων όσον αφορά την βελτίωση της μικροδομής τους (ελάττωση μεγέθους των κόκκων), αλλά και την αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας του ρεύματός τους. Επίσης έχουμε δραστική μείωση του χρόνου παρασκευής της λειοτριβούμενης κόνεως. Είναι σημαντικό να επισημάνουμε πως η ιδιότητα της αυξημένης τιμής της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, οφείλεται στην ποιότητα των πρόδρομων υλικών των κόνεων, που ποικίλει ανάλογα με τους τρόπους επεξεργασίας κατά την παρασκευή τους και συνεπώς και από τον τρόπο λειοτριβήσής τους. Συνεπώς αποφασίστηκε να γίνει χρήση της μεθόδου του attrition milling, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι άλλων μεθόδων. [15]

Κατά την λειοτριβήση λοιπόν, οι σκόνες τοποθετούνται σε κυλινδρικά δοχεία, μαζί με ένα μέσο λειοτριβήσης, που πρέπει να έχει μεγαλύτερη σκληρότητα από τις σκόνες, έτσι ώστε να τις θραύει, καθώς επίσης και να είναι ανθεκτικό στη φθορά έτσι ώστε να μην παρατηρείται επιμόλυνση των κόνεων με τις προσμίξεις του μέσου αυτού. Πρέπει να τονισθεί εδώ, πως εκτεταμένη διάρκεια λειοτριβήσης θα πρέπει να αποφεύγεται, λόγω πιθανής αντίδρασης της κόνεως με το μέσο λειοτριβήσης. Για τον λόγο αυτό, προτείνεται η διεργασία της επαναλαμβανόμενης λειοτριβήσης και έψησης.

5.5.1.1 Επιλογή του μέσου λειοτρίβησης

Η επιλογή του υλικού από το οποίο θα αποτελείται το μέσο λειοτρίβησης, απαιτεί μεγάλη προσοχή, έτσι ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση ξένων προσμίξεων που μπορεί να έχουν καταστρεπτικές συνέπειες στην ποιότητα της τελικής σκόνης. Μελέτες έδειξαν ότι εκτενής λειοτρίβηση με σφαίρες από Al_2O_3 οδηγεί στην εμφάνιση προσμίξεων Al_2O_3 στο τελικό προϊόν, υποβιβάζοντας τις υπεραγωγίμες ιδιότητες του, ενώ αντίθετα, δείγματα που προέκυψαν από σκόνες που λειοτριβήθηκαν με σφαίρες ZrO_2 , εμφάνισαν πολύ καλές υπεραγωγίμες ιδιότητες, χωρίς μεγάλο αριθμό προσμίξεων. Συνεπώς αποφασίστηκε να γίνει χρήση σφαιρών ZrO_2 (ζirkονίας), ως μέσου λειοτρίβησης της παραγόμενης κόνεως.



Σφαίρες-κυλινδρίσκοι Ζirkονίας, (ZrO_2) ως μέσο λειοτρίβησης.

5.5.1.2 Κατασκευή Σφαιρόμυλου

Για να καλυφθεί η ανάγκη της λειοτρίβησης των κόνεων, αποφασίστηκε η πλήρης κατασκευή μιας διάταξης εκ του μηδενός, που χρησιμοποιήθηκε ως σφαιρόμυλος για την επίτευξη της διαδικασίας του attrition milling. Η αρχή λειτουργίας της διάταξης και η διαδικασία κατασκευής της, αναλύεται παρακάτω. Κατασκευάστηκαν σε τόρνο, τρεις παράλληλοι άξονες από πολυαιθυλένιο, γύρω από τη διάμετρό των οποίων, περάστηκαν κατάλληλοι ελαστικοί δακτύλιοι τύπου o-ring έτσι ώστε να υπάρχει καλλίτερη πρόσφυση πάνω σε αυτούς κατά την περιστροφή. Οι άξονες κινούνται ομόρροπα, με την κίνησή τους να δίνεται μέσω της χρήσης ενός ασύγχρονου ηλεκτροκινητήρα (μοτέρ). Οι παράλληλοι αυτοί άξονες εδράζονται έκαστος σε δύο αντιπαράλληλα στατικά ρουλεμάν τύπου Ω , τα οποία επιτρέπουν την συνεχή περιστροφή τους. Η κίνηση μεταδίδεται στους άξονες μέσω γραναζιών τοποθετημένων επάνω στο υλικό των αξόνων, που εφάπτονται σε μια αλυσίδα μετάδοσης κίνησης. Η ταχύτητα περιστροφής του ασύγχρονου ηλεκτρικού κινητήρα και συνεπώς των αξόνων, είναι περίπου 200rpm.

Κυλινδρικά γυάλινα δοχεία, μέσα στα οποία τοποθετείται το προς λειοτρίβηση υλικό, καθώς επίσης και οι σφαίρες ζirkονίας, δηλαδή το μέσο λειοτρίβησης, περιστρέφονται με αυτόν τον τρόπο, έχοντας ως αποτέλεσμα την λειοτρίβηση του υλικού. Οι σφαίρες ζirkονίας έχουν πολύ μεγάλη σκληρότητα και πυκνότητα, γεγονός που τις καθιστά ιδανικές για την συγκεκριμένη εργασία. Η διάμετρος των σφαιρών που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν 7mm. Τα γυάλινα δοχεία τοποθετούνται μεταξύ των κατασκευασμένων αξόνων, οι άξονες περιστρέφονται και κατά συνέπεια

περιστρέφουν τα δοχεία με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η λειοτρίβηση. Απαραίτητη προϋπόθεση, είναι τα δοχεία να έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από την απόσταση που υπάρχει μεταξύ του τέλους των αξόνων, ώστε να μην παρατηρείται πτώση στο ενδιάμεσο διάστημα.

Μετά από πολλές δοκιμές, οι ιδανικότερες συνθήκες λειοτρίβησης που επιλέχθηκαν ήταν: χρόνος λειοτρίβησης περίπου 10-15 λεπτά και ταχύτητα περιστροφής περίπου 175rpm. Πρέπει να σημειωθεί εδώ, πως για αρκετά μεγαλύτερους χρόνους λειοτρίβησης, ή μεγαλύτερες ταχύτητες περιστροφής ή και συνδυασμό των δύο παραπάνω, παρατηρήθηκαν σημαντικές απώλειες υλικού το οποίο επικολλούνταν στα τοιχώματα του δοχείου και στις σφαίρες λειοτρίβησης.

5.5.1.3 Διαδικασία – στάδια κατασκευής

Για την κατασκευή της διάταξης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά:

- 3 άξονες από πολυαιθυλένιο μήκους 35cm και διαμέτρου 5cm.
- 6 στατικά ρουλεμάν τύπου Ω εσωτερικής διαμέτρου 1.8cm.
- Αντιολισθητικοί ελαστικοί δακτύλιοι τύπου o-ring.
- Ξύλινο καδρόνι διαστάσεων 70x4cm και ξύλινη σανίδα διαστάσεων 50x50cm.
- 4 γρανάζια, αλυσίδα μήκους 76cm και ένας εντατήρας για το τέντωμα της αλυσίδας.
- Ασύγχρονος ηλεκτροκινητήρας 230V, 50Hz, 39W και μέγιστης ταχύτητας 200rpm.
- Κιβώτιο ταχυτήτων για αύξηση της ροπής του μοτέρ και ανεμιστήρας για την ψύξη.
- Βίδες, παξιμάδια, ροδέλες καθώς και καλώδιο και διακόπτης για το ηλεκτρικό μέρος.

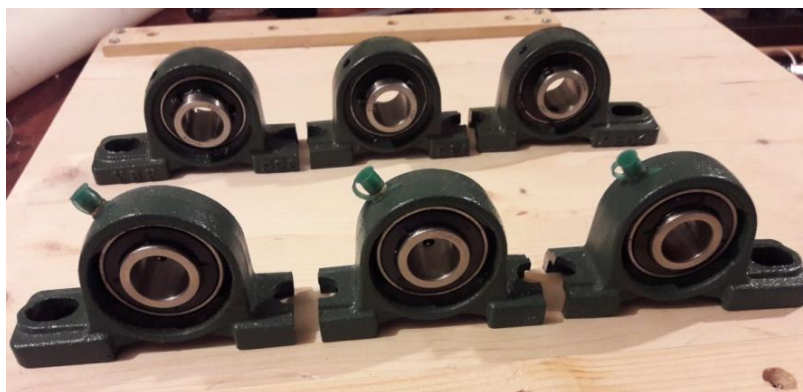
Το ξύλινο καδρόνι κόπηκε σε δύο ισομήκη τμήματα και ανοίχθηκαν τέσσερις οπές τόσο σε αυτά, όσο και στην ξύλινη σανίδα (στα δύο άκρα της). Έπειτα, τα δύο αυτά κομμάτια από το αρχικό καδρόνι, βιδώθηκαν αντιδιαμετρικά πάνω στη σανίδα, έτσι ώστε αμφότερες οι οπές τους να βρίσκονται πάνω από τις οπές της σανίδας.



Οι τρεις παράλληλοι άξονες από πολυαιθυλένιο, κόπηκαν και επεξεργάστηκαν σε τόρνο, όπου τα άκρα τους σμιλεύθηκαν έτσι ώστε να ελαττωθεί η διάμετρος τους και να μπορέσουν να χωρέσουν στην εσωτερική οπή των ρουλεμάν. Στα σμιλεμένα από τον τόρνο άκρα των αξόνων, ανοίχθηκαν οπές όπου εμφυτεύθηκε μεταλλικό σπείρωμα, ικανό να δεχθεί βίδες οι οποίες θα προσαρμόσουν επάνω στους άξονες τα γρανάζια. Γύρω από τη διάμετρο των αξόνων, περάστηκαν κατάλληλοι ελαστικοί δακτύλιοι τύπου o-ring έτσι ώστε να υπάρχει καλλίτερη πρόσφυση πάνω τους κατά την περιστροφή.



Στη συνέχεια, μετά από την παραπάνω διαδικασία, τα άκρα των αξόνων προσαρμόζονται στις οπές των στατικών ρουλεμάν, τα οποία βιδώνονται με περαστό τρόπο, με παξιμάδια από πάνω, διαμέσου των οπών που έχουν ανοιχθεί στα ξύλινα καδρόνια και στη σανίδα. Οι άξονες τοποθετήθηκαν παράλληλα μεταξύ τους, σε απόσταση 9cm ο ένας από τον άλλο.

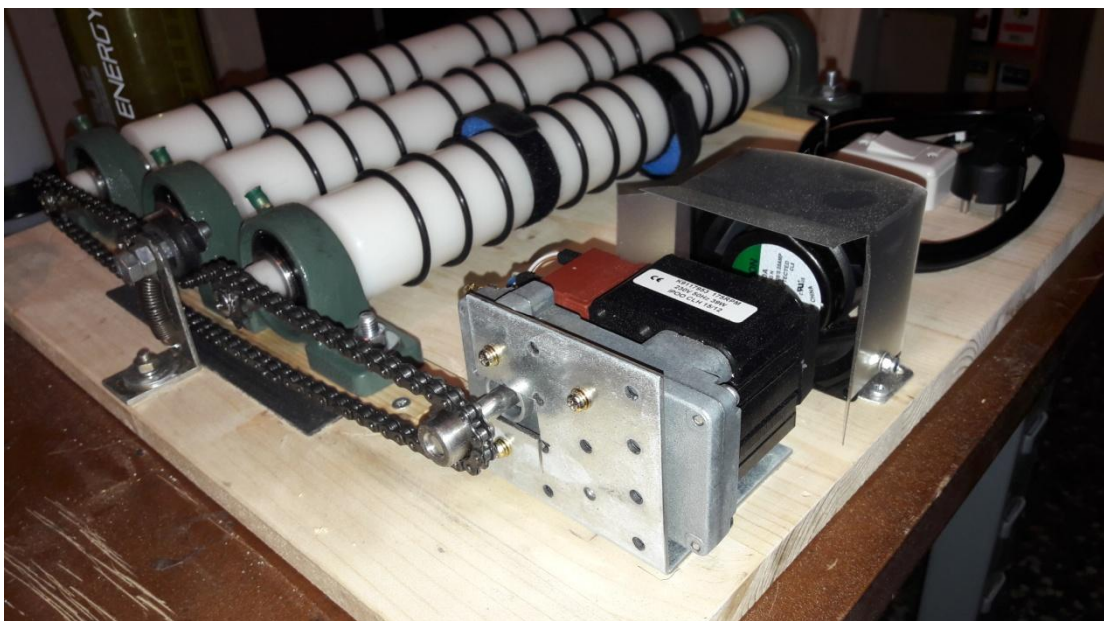


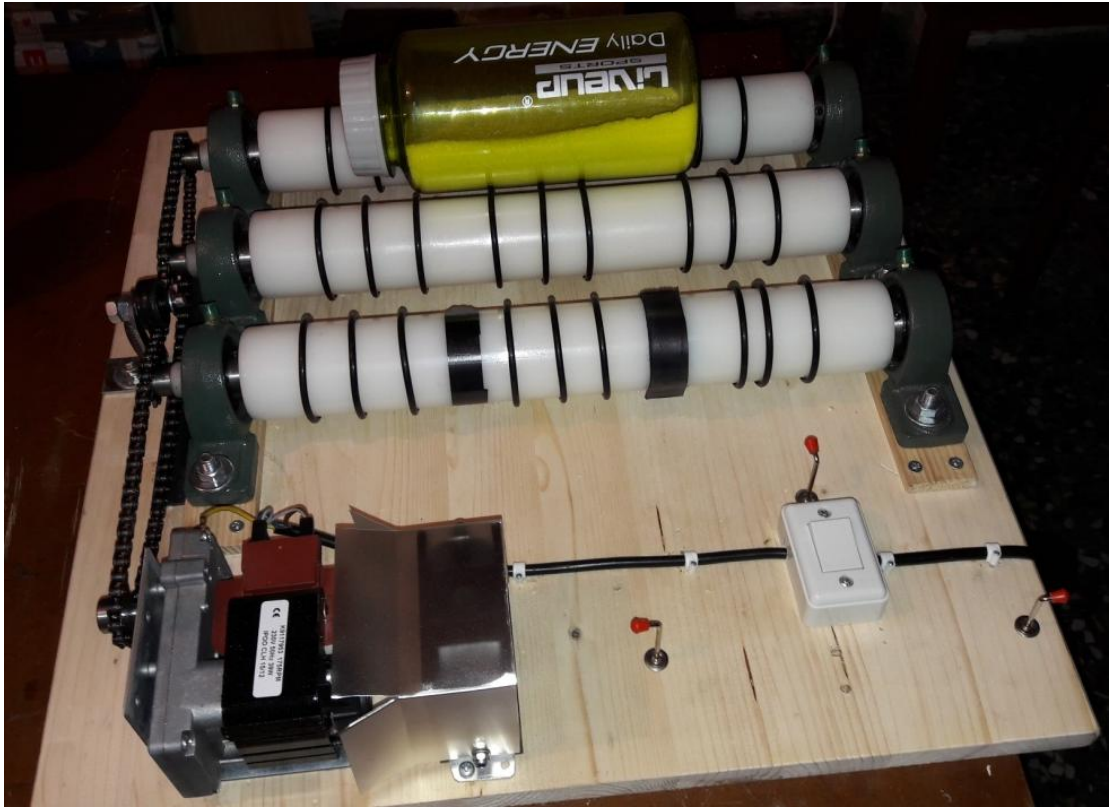


Έπειτα τοποθετείται η αλυσίδα επάνω στα εμφυτευμένα γρανάζια των αξόνων, καθώς και στο γρανάζι που έχει προσαρμοστεί μπροστά στον άξονα του ηλεκτρικού κινητήρα καθώς επίσης προσαρμόζεται και βιδώνεται και ο εντατήρας, ο οποίος κρατά την αλυσίδα τεντωμένη κατά την κίνησή της.



Στη συνέχεια, γίνεται η τοποθέτηση του ηλεκτρικού κινητήρα, ο οποίος έχει προσαρμοσμένο κιβώτιο ταχυτήτων, για αύξηση της παραγόμενης ροπής, ο οποίος βιδώνεται σε μεταλλική βάση που έχει προηγουμένως βιδωθεί στην ξύλινη σανίδα. Γίνεται τοποθέτηση και ενός ανεμιστήρα με κατάλληλο ακροφύσιο, ο οποίος ψύχει τον ηλεκτρικό κινητήρα. Γίνονται οι απαραίτητες ηλεκτρικές συνδέσεις (καθώς και η γείωση), με κατάλληλα καλώδια και προστίθεται και ένας διακόπτης λειτουργίας.





Τελική μορφή του σφαιρόμυλου.

5.5.2 Υδραυλική πρέσα

Για την ανάγκη της πελλετοποίησης ενός μέρους των παραγόμενων δειγμάτων, έγινε χρήση της υδραυλικής πρέσας της ισπανικής εταιρίας MEGA, με μέγιστη επιτεύξιμη πίεση στο κύκλωμα της πρέσας τα 700kg/cm^2 , πίεση τρομακτικά μεγάλη και πολύ μεγαλύτερη από αυτή που θα χρειαστούμε για την πελλετοποίηση των δειγμάτων. Θα αναλυθεί διεξοδικά παρακάτω στην πειραματική διαδικασία, η μέθοδος υπολογισμού της απαιτούμενης πίεσης, καθώς διαφέρει η πίεση που θέλουμε να εφαρμοστεί στη μήτρα του προς πελλετοποίηση υλικού, με την εσωτερική πίεση στο κύκλωμα της πρέσας.



Υδραυλική πρέσα.



Μανόμετρο της πρέσας.

5.5.3 Μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA)

Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς του μίγματος των πρώτων υλών, για την παρασκευή της κόνεως Bi-2212, έγινε με μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και διαφορικής βαρυτομετρικής ανάλυσης (TG/DTG), από τις οποίες προσδιορίστηκε ο κύκλος της θερμικής κατεργασίας του μίγματος των πρώτων υλών (χρόνος παραμονής), καθώς επίσης και οι θερμοκρασίες της θερμικής του κατεργασίας. Στη συνέχεια, βάσει του κύκλου θερμικής κατεργασίας του μίγματος, έλαβε χώρα η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός των υπεραγωγίων κόνεων Bi-2212, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, με τις προαναφερθείσες μεθόδους.

Η γνώση της συμπεριφοράς των πρόδρομων υλικών στις διάφορες θερμοκρασιακές συνθήκες, όπως αντιδράσεις σχηματισμού, τήξης και αλλαγής δομής, είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση του κύκλου θερμικής κατεργασίας των υλικών που απαρτίζουν τον υπεραγωγό.

Η θερμική ανάλυση του μίγματος των πρώτων υλών της υπεραγωγίμης κόνεως, έγινε με το όργανο METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851, στο ΕΜΠ, στη σχολή των Χημικών Μηχανικών. Οι παράμετροι λειτουργίας του, παρουσιάζονται παρακάτω.

- Κελτίο μέτρησης: πλατίνα.
- Υλικό αναφοράς: Al_2O_3 .
- Μορφή δείγματος: σκόνη μάζας 40 mg.
- Αρχική-Τελική θερμοκρασία: $25^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$.
- Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Αέριο τροφοδοσίας-ατμόσφαιρα: N_2 με ροή 50 ml/min.



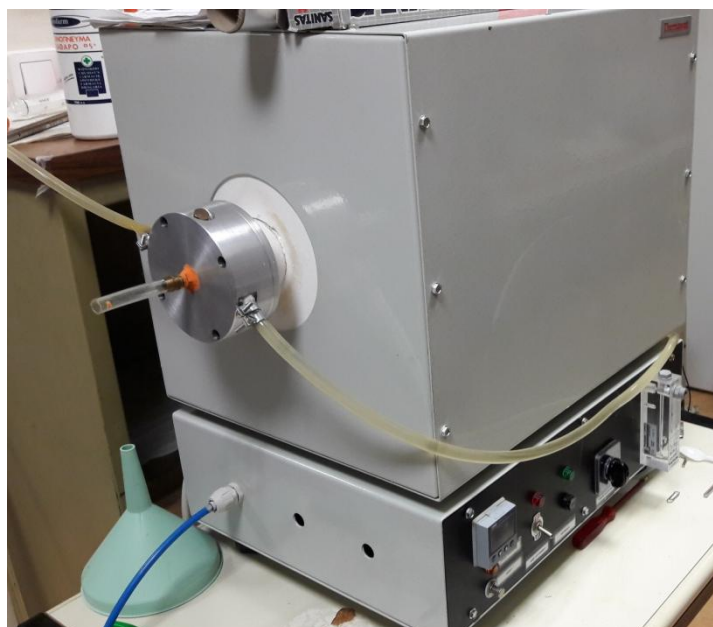
Διαφορική θερμική ανάλυση(DTA). Το όργανο, ο Η/Υ ελέγχου και το σύστημα τροφοδοσίας.

Αναλυτική περιγραφή του τρόπου λειτουργίας του οργάνου, θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο. Όπως είπαμε και παραπάνω λοιπόν, με τη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), προσδιορίστηκαν οι κύκλοι θερμικής κατεργασίας για την παρασκευή των υπεραγωγίων κόνεων.

5.5.4 Φούρνος

Για την έψηση των παραγόμενων δειγμάτων των πρώτων υλών, έγινε χρήση σωληνωτού φούρνου της εταιρίας Thermawatt. Ο φούρνος είχε εσωτερική διάμετρο 6cm και μέγιστη επιτεύξιμη θερμοκρασία τους 1150°C. Είχε ενσωματωμένη διάταξη θερμοπρογραμματισμού, με δυνατότητα προγραμματισμού μέχρι και εννέα σταδίων της θερμικής κατεργασίας. Επιπρόσθετα, παρεχόταν η δυνατότητα παράλληλου και συνεχούς ελέγχου και σύγκρισης της πραγματικής θερμοκρασίας σε σχέση με την προγραμματισθείσα σε όλη τη διάρκεια της κατεργασίας. Τέλος υπήρχε η δυνατότητα ελέγχου της θερμικής κατεργασίας ως προς το χρόνο ολοκλήρωσής της αλλά και η δυνατότητα παροχής αερίου, για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας.

Κατά τη διαδικασία της έψησης, είναι πολύ σημαντικό να απομακρύνεται το CO₂ που παράγεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης και γι' αυτό η διάταξη των φούρνων πρέπει να είναι κατάλληλη για τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό φαίνεται παρακάτω, όπου βλέπουμε τον φούρνο, με το πώμα και το ακροφύσιο διαφυγής. Η έψηση όλων των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αέρα.



Φούρνος – Ακροφύσιο διαφυγής – Διάταξη θερμοπρογραμματισμού.

Με το τέλος της έψησης, οι προκύπτουσες σκόνες οδηγούνταν προς λειοτριβήση ξανά και στη συνέχεια συνεχιζόταν ο θερμικός κύκλος σύμφωνα με τη μέθοδο παρασκευής του κάθε δείγματος. Ακολουθήθηκε δηλαδή όπως προαναφέραμε, η διαδικασία της επαναλαμβανόμενης έψησης-λειοτριβήσης.

Τα πώματα του φούρνου ήταν μεταλλικά, με ενδιάμεσους ελαστικούς μονωτικούς δακτυλίους για πλήρη μόνωση και αποτροπή διαφυγής της θερμότητας. Για το λόγο αυτό, ήταν αναγκαία η ψύξη τους, διότι οι υψηλές θερμοκρασίες ήταν ικανές να προκαλέσουν βλάβη στους μονωτικούς δακτυλίους. Κατασκευάστηκε λοιπόν ένα σύστημα ψύξης του φούρνου, το οποίο παροχέτευε νερό από το δίκτυο, διαμέσου πλαστικών σωληνώσεων στα δύο πώματα και μετά, ύστερα από τον κύκλο αυτό, το νερό απορρίπτονταν στο δίκτυο αποχέτευσης. Έτσι επετεύχθη η ψύξη του φούρνου.



Κατασκευή συστήματος ψύξης του φούρνου.



Μεταλλικά πώματα – Μονωτικοί δακτύλιοι – Πλαστικοί σωλήνες ψύξης – Αποχέτευση.



Ο φούρνος και το σύστημα ψύξης, στο εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής της σχολής ΗΜΜΥ.

5.5.4.1 Υλικό χωνευτηρίου-σκαφιδίου θέρμανσης των κόνεων

Το υλικό του χωνευτηρίου-σκαφιδίου θέρμανσης, θα πρέπει να επιλεγεί καταλλήλως, ώστε να αποφευχθεί η αντίδρασή του με την φάση 2212 στις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση και να εξασφαλιστεί έτσι η καθαρότητα της τελικής κόνεως. Αποφασίστηκε λοιπόν να χρησιμοποιηθεί σκαφίδιο από Al_2O_3 , δηλαδή αλουμίνα, υλικό το οποίο τήκεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (2020°C) και δεν είναι δραστικό, δεν αντιδρά εύκολα με άλλα υλικά.



Σκαφίδιο θέρμανσης από αλουμίνα (Al_2O_3) της εταιρίας Sigma Aldrich.

5.5.5 Ζυγός

Η ζύγιση έγινε σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων, της εταιρίας ORMA. Η ακρίβεια στη ζύγιση είναι απαραίτητη, για την επίτευξη της ακριβούς ποσότητας των πρώτων υλών, σύμφωνα με την στοιχειομετρική αναλογία της χημικής αντίδρασης.

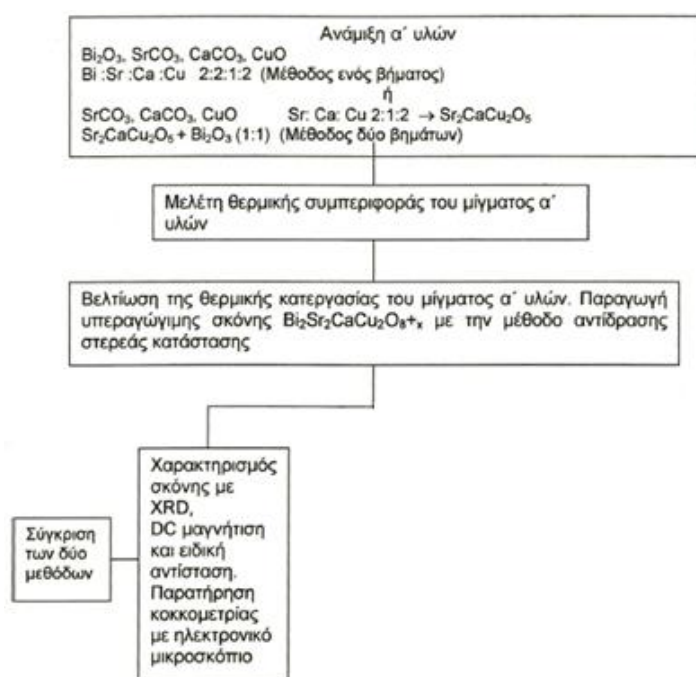


5.6 Αναλυτική διαδικασία παρασκευής

Για την παρασκευή της υπεραγώγιμης σκόνης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, αναμίχθηκαν αρχικά οι πρώτες ύλες Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ 2:2:1:2, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής του εκάστοτε δείγματος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ανάμιξη και λειοτριβήση των πρώτων υλών, με σκοπό την επίτευξη αφ' ενός της μεγαλύτερης δυνατής ομογενοποίησης του μίγματος και αφετέρου την όσο το δυνατόν μικρότερη διάμετρο των κόκκων του μίγματος. Κατόπιν, το μίγμα των πρώτων υλών υποβλήθηκε σε θερμική ανάλυση (DTA, TG), με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου θερμικού κύκλου κατεργασίας του. Τέλος, ακολούθησε η θερμική κατεργασία, δηλαδή η πυροσυσσωμάτωση του μίγματος των πρώτων υλών με στόχο την παραγωγή της υπεραγώγιμης φάσης 2212, με τις ποικίλες μεθόδους παρασκευής που αναλύθηκαν ανωτέρω.

Η καθαρότητα των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν και τις είδαμε παραπάνω, ήταν σχετικά μεγάλου βαθμού, για την επίτευξη της υπεραγώγιμης φάσης 2212. Γενικότερα όμως, θα πρέπει να βρίσκεται πάντα η χρυσή τομή μεταξύ της απαιτούμενης καθαρότητας και της ελαχιστοποίησης του οικονομικού κόστους. Αυτό συνέβη στην προκειμένη περίπτωση, με την ανάλυση προγενεστερών μελετών κατεργασίας του υπεραγώγιμου αυτού υλικού, που μας βοήθησαν να καταλήξουμε στον απαιτούμενο βαθμό καθαρότητας των πρώτων υλών.

Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να επισημάνουμε πως καθόλη τη διάρκεια διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας, όλος ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρειάστηκε για την παραγωγή της υπεραγώγιμης κόνεως, όπως λαβίδες, αντιδραστήρια, γυάλινα δοχεία, σκαφίδια, υπέστησαν καθαρισμό με διάλυμα ακετόνης (acetone). Η ακετόνη αφαιρεί πιθανά σωματίδια σκόνης καθώς και υλικό που εναποτίθεται από την επαφή με τα χέρια μας, εξασφαλίζοντας αυξημένο βαθμό καθαρότητας.



Διαδικασία πειραματικού μέρους των μεθόδων παρασκευής των δειγμάτων.

5.6.1 Παρασκευή υπεραγώγιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα A

5.6.1.1 Στοιχειομετρία – Ποσότητες αντιδρώντων - Ανάμιξη

Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε την μέθοδο παρασκευής του ενός βήματος, όπου τα πρόδρομα υλικά Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αναμίχθηκαν στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία 2:2:1:2 και υπέστησαν επισταμένη λειοτριβήση.

Τα απαιτούμενα βάρη των παραπάνω πρώτων υλών υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, όπως φαίνεται παρακάτω:



Ένα mole μιας ένωσης ή στοιχείου, έχει μάζα ίση με το μοριακό βάρος αυτού ή αυτής σε γραμμάρια. Για να βρούμε το μοριακό βάρος μιας ένωσης, προσθέτουμε τα ατομικά βάρη των ατόμων που απαρτίζουν το χημικό της τύπο. Στην προκειμένη περίπτωση έχουμε:

- 1 mole Bi_2O_3 , με μοριακό βάρος: M.B. = 465.96 gr
- 2 mole SrCO_3 , με μοριακό βάρος: M.B. = 147.631 gr x 2 = 295.262 gr
- 1 mole CaCO_3 , με μοριακό βάρος: M.B. = 100.089 gr
- 2 mole CuO , με μοριακό βάρος: M.B. = 79.5454 gr x 2 = 159.09 gr

Τα ατομικά βάρη των ατόμων κάθε ένωσης, μπορούν να βρεθούν από τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων και προστίθενται και με πολλαπλότητα, ανάλογα με τον χημικό τύπο της ένωσης. (π.χ. M.B. Bi_2O_3 = ατομικό βάρος Bi x 2 + ατομικό βάρος O x 3).

Συνεπώς, αφού γνωρίζουμε πόσα mole από κάθε πρόδρομο υλικό χρειάζονται σύμφωνα με την ανωτέρω αντίδραση και υπολογίζοντας και τα μοριακά βάρη του καθενός από τα πρόδρομα αυτά υλικά, όπως δείξαμε ανωτέρω, μπορούμε να έχουμε μια αναλογία μεταξύ των απαιτούμενων ποσοτήτων σε gr που θα χρειαστούμε από το κάθε πρόδρομο υλικό. Έχουμε δηλαδή μια σύγκριση, μια στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των πρόδρομων υλικών, που μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τα βάρη τους.

Απλοποιώντας την ανωτέρω αναλογία και θεωρώντας ως βάρος αναφοράς για το Bi_2O_3 τα 4 gr, προκύπτουν και τα βάρη των υπολοίπων πρόδρομων υλικών, σύμφωνα με την στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης. Η ζύγιση έγινε σε ζυγό ακριβείας όπως δείξαμε στο προηγούμενο εδάφιο και τα βάρη φαίνονται παρακάτω.

- Bi_2O_3 : 4 gr
- SrCO_3 : 2.5342 gr
- CaCO_3 : 0.8592 gr
- CuO : 1.3656 gr

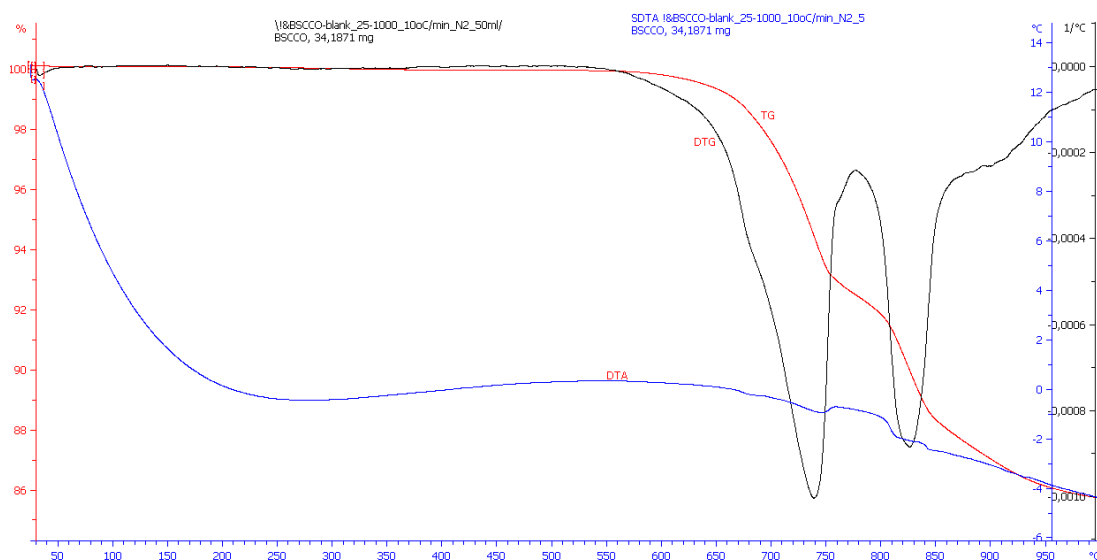
Τα βάρη αυτά ακολουθούν την αναλογία Bi:Sr:Ca:Cu, 2:2:1:2 και συνεπώς την μοριακή αναλογία Bi_2O_3 : SrCO_3 : CaCO_3 : CuO , 1:2:1:2. Αναμίχθηκαν λοιπόν, καθώς και υπέστησαν επισταμένη λειοτριβήση.

5.6.1.2 Θερμική ανάλυση πρώτων υλών

Το μίγμα των πρώτων υλών υποβλήθηκε έπειτα σε θερμική ανάλυση (DTA, TG), με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου θερμικού κύκλου κατεργασίας του. Τα διαφορετικά στάδια του θερμικού κύκλου, υπολογίστηκαν μέσω της μελέτης της κατωτέρω θερμικής συμπεριφοράς των πρώτων υλών με τη μέθοδο κυρίως της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA). Με αυτόν τον τρόπο βρέθηκε η βέλτιστη θερμοκρασία και χρονική διάρκεια έψησης του μίγματος.

Η γνώση της συμπεριφοράς των πρόδρομων υλικών στις διάφορες θερμοκρασιακές συνθήκες, όπως αντιδράσεις σχηματισμού ή αποσύνθεσης, τήξης και αλλαγής δομής, είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση του κύκλου θερμικής κατεργασίας των υλικών που απαρτίζουν τον υπεραγωγό.

Στο παρακάτω διάγραμμα, φαίνεται η συμπεριφορά του μίγματος των πρώτων υλών του δείγματος A του BSCCO, δηλαδή του μίγματος Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , σε εύρος θερμοκρασιών από 25°C μέχρι 950°C . Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται παρακάτω.



Αποτελέσματα DTA και TG, του μίγματος των πρώτων υλών Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .

Αναλυτική περιγραφή των μεθόδων θερμικής ανάλυσης θα γίνουν στο επόμενο κεφάλαιο, παρόλα αυτά επισημαίνουμε πως η κόκκινη και η μαύρη καμπύλη αντιστοιχούν στη μέθοδο της θερμοβαρυντικής ανάλυσης (TG), όπου μετράται η ποσοστιαία μεταβολή της μάζας του δοκιμίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση του δοκιμίου, ενώ η μπλε καμπύλη αντιστοιχεί στη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), όπου μετράται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου-δείγματος και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς-υλικό αναφοράς (ΔT), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση του δοκιμίου.

Ο κόκκινος και ο μαύρος % άξονας, αντιστοιχούν στη μέθοδο TG και δείχνουν την ποσοστιαία μεταβολή της μάζας του δείγματος λόγω κάποιας θερμικής διεργασίας όπως εξάτμισης, εξάχνωσης, ή αποσύνθεσης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ο μπλε άξονας, αντιστοιχεί στη μέθοδο DTA και απεικονίζει τη διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η διαφορά αυτή ΔT , μεταβάλλεται σημαντικά όταν το δείγμα παρουσιάζει μια αλλαγή φάσης όπως για παράδειγμα τήξη.

Όσον αφορά την ανάλυση με DTA, οι ανεστραμμένες κορυφές που φαίνονται στο ανωτέρω διάγραμμα, αντιστοιχούν σε ενδόθερμες κορυφές. Δηλαδή όποτε λαμβάνει χώρα μια ενδόθερμη διαδικασία όπως τήξη ή κάποια ενδόθερμη αντίδραση, αυτή απεικονίζεται με τις βυθίσεις, δηλαδή τις κορυφές αυτές προς τα κάτω. Συνεπώς τα ενδόθερμα φαινόμενα (αυτά στα οποία το δοκίμιο απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον), απεικονίζονται προς τα κάτω και τα εξώθερμα προς τα πάνω.

Γενικότερα, κατά τη διάρκεια μιας αλλαγής φάσης, όπως για παράδειγμα κατά το ενδόθερμο φαινόμενο της τήξης, κατά τη μετάβαση από την στερεή στην υγρή φάση και μέχρι την τήξη του συνόλου της στερεάς φάσης, η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει σταθερή. Όπως εύκολα διαπιστώνεται λοιπόν, αν ΔT είναι η θερμοκρασία του δοκιμίου μείον τη θερμοκρασία του υλικού αναφοράς, τότε το ΔT θα είναι αρνητικό, καθώς κατά την τήξη η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει σταθερή, ενώ του υλικού αναφοράς συνεχίζει και αυξάνεται με τον ήδη υπάρχοντα ρυθμό θέρμανσης. Συνεπώς κατά τα ενδόθερμα φαινόμενα, το ΔT είναι αρνητικό και απεικονίζεται για αυτόν το λόγο προς τα κάτω στον κάθετο άξονα.

Αναλύοντας λοιπόν τα ανωτέρω αποτελέσματα, βλέπουμε πως σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διαφορά ΔT είναι περίπου σταθερή και κοντά στο 0, όπως φαίνεται και παραπάνω στη μπλε καμπύλη. Η απότομη μεταβολή της διαφοράς ΔT κατά τη θέρμανση, όπως φαίνεται από το ανωτέρω διάγραμμα σε 2-3 σημεία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οφείλεται σε αλλαγή φάσης του δείγματος, και είναι προς τα κάτω, γεγονός που υποδεικνύει πως έχουμε ενδόθερμα φαινόμενα.

Εξηγώντας τώρα τα αποτελέσματα από το ανωτέρω διάγραμμα της θερμικής ανάλυσης των πρώτων υλών, βλέπουμε πως στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 710-770°C έχουμε μια ενδόθερμη κορυφή, που οφείλεται στη διάσπαση-αποσύνθεση των ανθρακικών αλάτων, δηλαδή των SrCO_3 και CaCO_3 . Η άλλη ενδόθερμη κορυφή στους 830°C αποδίδεται στην τήξη καθώς και στην εξάχνωση του Bi_2O_3 . Τέλος, η ενδόθερμη κορυφή στο διάστημα 860-880°C αποδίδεται στο σχηματισμό της υγρής φάσης λόγω της τήξης της υπεραγωγίμης Bi-2212 φάσης. Από τις μετρήσεις αυτές προέκυψε ότι ο σχηματισμός της Bi-2212 φάσης πραγματοποιείται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 820-850°C. Βάσει αυτού, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές έψησης του μίγματος των πρώτων υλών στην περιοχή 820-850 °C, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η βέλτιστη θερμοκρασία για την παρασκευή της Bi-2212 υπεραγωγίμης σκόνης. Παρατηρήθηκε ότι στη θερμοκρασιακή περιοχή 820-830°C, η ταχύτητα της διάσπασης των ανθρακικών αλάτων ήταν μικρή, ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 850 °C πραγματοποιείτο τήξη του δείγματος. Το μίγμα επέδειξε την καλλίτερη θερμική συμπεριφορά στους 845°C και συνεπώς, στη θερμοκρασία αυτή παρατηρείται η μέγιστη ταχύτητα αντίδρασης.

Οι διευρυμένες ενδόθερμες κορυφές στο διάστημα των 830°C και των 860-880°C, αλλά και η ανίχνευση της ενδόθερμης κορυφής της τήξεως του Bi₂O₃ στους 830°C και από την καμπύλη του TG, το οποίο δεν μπορεί να ανιχνεύσει φαινόμενα τήξεως αλλά μόνο φαινόμενα εξατμίσεως, εξαχνώσεως, ή αποσυνθέσεως όπου έχουμε μεταβολή της μάζας του δείγματος, μπορούν να αποδοθούν κυρίως στους παρακάτω λόγους. Η τήξη του Bi₂O₃ συμβαίνει στους 830°C όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα της θερμικής ανάλυσης, ωστόσο η σχετικά διευρυμένη ενδόθερμη κορυφή γύρω από αυτή τη θερμοκρασία καθώς και η ανίχνευση αυτής της κορυφής και από το TG, αποδίδεται στην εξάχνωση που έπεται και συνυπάρχει της τήξεως, του Bi₂O₃. Δηλαδή πάνω από τους 830°C έχουμε την αδιάλειπτη εξάχνωση της ένωσης του Bi₂O₃. Επιπρόσθετα, μέρος του εύρους αυτής της ενδόθερμης κορυφής, είναι πιθανό να οφείλεται στην αποσύνθεση κάποιων ανθρακικών οξειδίων του βισμούθιου, όπως του Bi₂Sr₄Cu₂CO₃O₈, που υπάρχουν λόγω της ατελούς ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Τέλος, ένα άλλο μέρος των διευρυμένων ενδόθερμων κορυφών, μπορεί να οφείλεται στην αποσύνθεση των παραμενόντων ανθρακικών αλάτων SrCO₃ και CaCO₃, τα οποία δεν αντέδρασαν και δεν υπέστησαν αποσύνθεση στο προαναφερθέν θερμοκρασιακό διάστημα των 710-770°C.

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε πως τα αποτελέσματα από το ανωτέρω διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του μίγματος των πρώτων υλών της υπεραγωγίμης φάσης Bi-2212, ταιριάζουν με αυτά που υπάρχουν στη βιβλιογραφία από προγενέστερες μελέτες του υλικού αυτού. Αυτό σημαίνει πως τόσο η ανάμιξη και η ζύγιση του μίγματος των πρώτων υλών στην κατάλληλη στοιχειομετρική αναλογία, όσο και η λειοτριβήσή του, έγινε με σωστό τρόπο και σε σωστή κατεύθυνση για την παραγωγή της υπεραγωγίμης φάσης 2212.

Έπειτα από την ανωτέρω μελέτη και τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης, αποφασίστηκε πως για την παραγωγή της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 με τη μέθοδο του ενός βήματος (Δείγμα Α), το μίγμα των πρώτων υλών είναι καλλίτερο να αντιδράσει στους 845°C για χρονικό διάστημα 96 ωρών, με δύο ενδιάμεσες λειοτριβήσεις, στις 24 και 48 ώρες, αντίστοιχα.

Επικουρικά σε αυτή τη μέθοδο, όπως είδαμε και στην αρχή του εδαφίου, ένα μέρος του δείγματος Α ακολούθησε διαφορετική θερμική επεξεργασία. Αναλυτικότερα, ακολούθηθηκε παρεμφερής μέθοδος με αυτή που ακολούθησε ο καθηγητής και εφευρέτης του BSCCO το 1988, κ.Hiroshi Maeda, με σκοπό να συγκριθεί με τη μέθοδο του λεγόμενου ενός βήματος. Τα πρόδρομα υλικά Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ και CuO αναμίχθηκαν στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία και λειοτριβήθηκαν ενδελεχώς. Στη συνέχεια το μίγμα υποβλήθηκε σε έψηση στους 870°C για 5h και μετά λειοτριβήθηκε ξανά. Ακολούθως, υποβλήθηκε ξανά σε έψηση στους 882 °C για 20min και αμέσως μετά στους 872 °C για 9h.

Η ανωτέρω διαδικασία παρασκευής, είναι παρόμοια ως προς την υλοποίηση της με την ακόλουθη αναλυτική παρουσίαση της διαδικασίας παρασκευής του δείγματος Α. Η διαφορά τους έγκειται στο διαφορετικό χρονικό διάστημα έψησης του υλικού, καθώς και στη διαφορετική θερμοκρασία έψησης του, δηλαδή στο διαφορετικό θερμικό τους κύκλο που αναλύθηκε παραπάνω. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού των δύο δειγμάτων, όπως θα δούμε και στο 7^ο κεφάλαιο, είναι παρεμφερή.

5.6.1.3 Ανάμιξη – Λειοτριβήση - Θερμική κατεργασία

Για την παρασκευή της υπεραγώγιμης κόνεως $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ με τη μέθοδο του ενός βήματος, το μίγμα των αναμεμιγμένων α' υλών Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , κατιοντικής αναλογίας $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ 2:2:1:2 λειοτριβείται και ομογενοποιείται.



Ζύγιση και ανάμιξη των πρώτων υλών Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .



Λειοτριβήση του μίγματος των πρώτων υλών στο σφαιρόμυλο για 15 λεπτά.

Κατόπιν, το μίγμα εισάγεται σε σκαφίδιο αλουμίνας στο σωληνωτό φούρνο και αφήνεται να αντιδράσει στους 845°C σύμφωνα με την αντίδραση:



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σκόνη δεν είναι συμπιεσμένη σε μορφή παστίλιας. Το δείγμα εισάγεται κατευθείαν στους 845°C . Η όλη διαδικασία διαρκεί 96 h, με δύο ενδιάμεσες λειοτριβήσεις στις 24 και 48 h, αντίστοιχα. Η ψύξη κατά την εξαγωγή του δείγματος από τον φούρνο γίνεται στον αέρα και σχετικά γρήγορα. Όλη η διαδικασία γίνεται σε κανονική ατμόσφαιρα.



Εισαγωγή του σκαφιδίου αλούμινας με το μίγμα στο φούρνο και ρύθμιση θερμοκρασίας.



Έψηση του μίγματος των πρώτων υλών στους 845°C για 96h.

Το μίγμα εξήλθε από το φούρνο μετά από την πάροδο 24 ωρών από την αρχή της έψησης, για να υποστεί λειοτριβήση και μετά εισήλθε ξανά και συνεχίστηκε η έψηση. Επίσης, υπέστη ξανά ενδιάμεση λειοτριβήση μετά την πάροδο 48 ωρών και στη συνέχεια αφέθηκε να ψηθεί μέχρι το πέρας των 96 ωρών του θερμικού του κύκλου.



Τελική μορφή του μίγματος των πρώτων υλών, μετά από την έψησή του για 96h.
Υπεραγωγική φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Δείγμα Α – Μέθοδος ενός βήματος.

5.6.2 Παρασκευή υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα B

5.6.2.1 Στοιχειομετρία – Ποσότητες αντιδρώντων – Ανάμιξη

Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε τη μέθοδο παρασκευής των δύο βημάτων. Τα πρόδρομα υλικά SrCO₃, CaCO₃ και CuO αναμίχθηκαν στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία 2:1:2, και υπέστησαν επισταμένη λειοτριβήση. Επίσης, στο επόμενο στάδιο, μετά τη θερμική κατεργασία του ανωτέρω μίγματος, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα Bi₂O₃ και το τελικό μίγμα λειοτριβείται για άλλη μια φορά.

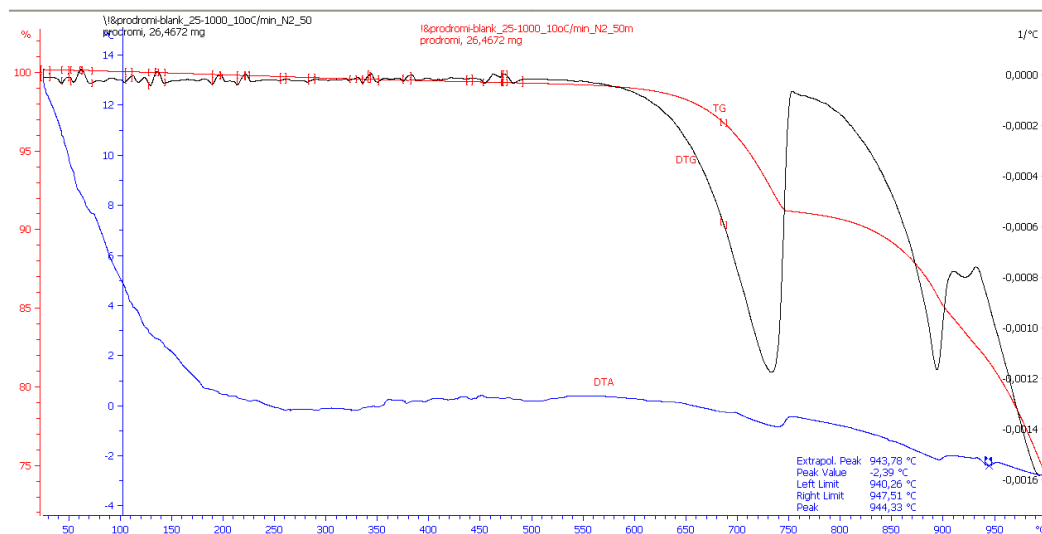
Τα απαιτούμενα βάρη των παραπάνω πρώτων υλών υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ακριβώς όπως δείξαμε στην προηγούμενη μέθοδο του ενός βήματος. Η ζύγιση έγινε σε ζυγό ακριβείας όπως δείξαμε στο προηγούμενο εδάφιο και τα βάρη φαίνονται παρακάτω.

- Bi₂O₃: 4 gr
- SrCO₃: 2.5342 gr
- CaCO₃: 0.8592 gr
- CuO: 1.3656 gr

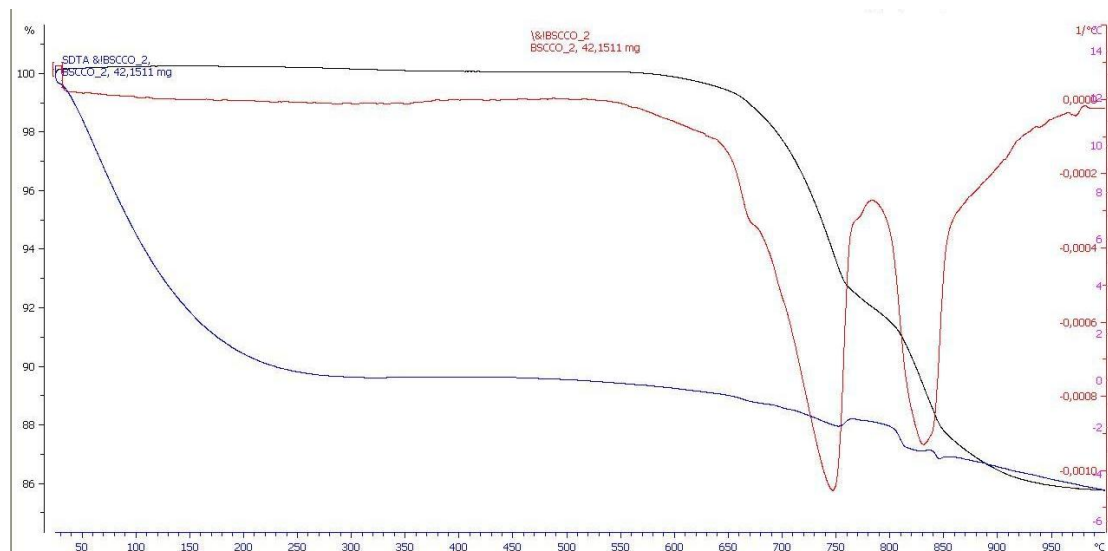
Τα βάρη αυτά ακολουθούν την αναλογία Bi:Sr:Ca:Cu, 2:2:1:2 και συνεπώς την μοριακή αναλογία Bi₂O₃:SrCO₃:CaCO₃:CuO, 1:2:1:2 της συνολικής αντίδρασης. Αναμίχθηκαν λοιπόν, καθώς και υπέστησαν επισταμένη λειοτριβήση.

5.6.2.2 Θερμική ανάλυση πρώτων υλών

Το παραπάνω μίγμα των πρώτων υλών υποβλήθηκε έπειτα σε θερμική ανάλυση (DTA, TG), με σκοπό την εύρεση του βέλτιστου θερμικού κύκλου κατεργασίας του. Παρακάτω, γίνεται αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων της θερμικής ανάλυσης, όσον αφορά το παραπάνω μίγμα των SrCO₃, CaCO₃ και CuO σε σχέση με το ολικό μίγμα των πρώτων υλών, Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ και CuO. Στα παρακάτω διαγράμματα, φαίνονται οι δύο αυτές θερμικές αναλύσεις, σε εύρος θερμοκρασιών από 25°C-950°C.



Αποτελέσματα DTA και TG, του μίγματος των πρώτων υλών SrCO₃, CaCO₃ και CuO.



Αποτελέσματα DTA και TG, του μίγματος των πρώτων υλών Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .

Εξηγώντας τώρα τα αποτελέσματα από τα ανωτέρω διαγράμματα θερμικής ανάλυσης, βλέπουμε πως στο πρώτο διάγραμμα που περιέχει το μίγμα των πρώτων υλών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , (προηγούμενη σελίδα), διακρίνονται δύο βασικές ενδόθερμες κορυφές, στο TG και DTA. Η μία κορυφή βρίσκεται στο θερμοκρασιακό διάστημα των $740\text{-}750^\circ\text{C}$ και η άλλη ενδόθερμη κορυφή στους $890\text{-}900^\circ\text{C}$ καθώς και σε υψηλότερες θερμοκρασίες μέχρι και τους 950°C . Αυτές οι ενδόθερμες κορυφές, μπορούν να αποδοθούν η μεν πρώτη στην αποσύνθεση του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 και η δεύτερη στην αποσύνθεση του ανθρακικού στρόντιου SrCO_3 .

Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε πως η θερμοκρασία αποσύνθεσης του CaCO_3 είναι 825°C και του SrCO_3 είναι 1494°C . Αυτό ισχύει στην περίπτωση που τα υλικά είναι μόνα τους και υπόκεινται σε αποσύνθεση. Δηλαδή όταν τα υλικά είναι μόνα τους, (π.χ. CaCO_3 , SrCO_3), διασπώνται σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες, παρουσία όμως του μίγματος των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , λόγω της χημικής δράσης μεταξύ τους, η θερμοκρασία διάσπασής τους, μειώνεται. Αυτό ισχύει για όλα τα μίγματα, δηλαδή παρατηρείται ελάττωση της θερμοκρασίας διάσπασης ή τήξης των συμμετεχόντων αντιδρώντων, σε σχέση με το αν τα αντιδρώντα υπόκειντο σε διάσπαση ή τήξη μόνα τους.

Αυτό λοιπόν φαίνεται και στο διάγραμμα της προηγούμενης σελίδας, όπου η θερμοκρασία αποσύνθεσης του CaCO_3 μειώθηκε από τους 825°C που είναι όταν είναι μόνο του, στους $740\text{-}750^\circ\text{C}$ όταν βρίσκεται στο μίγμα SrCO_3 , CaCO_3 και CuO . Όμοια, η θερμοκρασία αποσύνθεσης του SrCO_3 μειώθηκε από τους 1494°C όταν είναι μόνο του, στους $890\text{-}900^\circ\text{C}$ και κοντά στους 950°C όταν βρίσκεται στο μίγμα των πρώτων υλών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .

Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται επίσης και στο παραπάνω διάγραμμα του ολικού μίγματος των πρώτων υλών, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , όπου η θερμοκρασία αποσύνθεσης των ανθρακικών αλάτων CaCO_3 , SrCO_3 μειώθηκε περαιτέρω, δηλαδή από τους $740\text{-}750^\circ\text{C}$ για το CaCO_3 και από τους $890\text{-}900^\circ\text{C}$ για το SrCO_3 , που ήταν στο πρόδρομο μίγμα των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , στην χαμηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή των $710\text{-}770^\circ\text{C}$, όσον αφορά το ολικό μίγμα Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε πως τα αποτελέσματα από τα ανωτέρω διαγράμματα θερμικής ανάλυσης του μίγματος των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO αρχικά και του ολικού μίγματος των πρώτων υλών, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO της υπεραγωγικής φάσης Bi-2212, είναι παρεμφερή με όσες αναφορές υπάρχουν στη βιβλιογραφία από προγενέστερες μελέτες των υλικών αυτών. Αυτό σημαίνει πως τόσο η ανάμιξη και η ζύγιση των ανωτέρω μιγμάτων των πρώτων υλών στην κατάλληλη στοιχειομετρική αναλογία, όσο και η λειοτριβήσή τους, έγινε με σωστό τρόπο και σε σωστή κατεύθυνση για την παραγωγή της υπεραγωγικής φάσης 2212.

Έπειτα από την ανωτέρω μελέτη, αποφασίστηκε πως για την παραγωγή της υπεραγωγικής κόνεως Bi-2212 με τη μέθοδο των δύο βημάτων (Δείγμα Β), το πρόδρομο μίγμα των πρώτων υλών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO είναι καλλίτερο να αντιδράσει αρχικά στους 955°C για χρονικό διάστημα 24 ωρών προκειμένου να παρασκευαστεί η πρόδρομη ένωση $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$. Η κατάλληλη ποσότητα Bi_2O_3 προστίθεται στη συνέχεια στη σχηματισμένη ένωση $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$ και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει στους 845°C για άλλες 24 ώρες, εφόσον σε αυτή την θερμοκρασία πραγματοποιείται η μετατροπή της Bi-2201 φάσης στην Bi-2212 φάση. Σημειώνεται εδώ, πως η επιλογή της θερμοκρασίας έψησης του πρώτου βήματος στους 955°C , βασίστηκε στα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του μίγματος SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , από τα οποία υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης των ανθρακικών αλάτων των SrCO_3 και CaCO_3 . Η επιλογή της θερμοκρασίας έψησης του δεύτερου βήματος στους 845°C , βασίστηκε στα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης του ολικού μίγματος των πρώτων υλών Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , όπως ακριβώς έγινε και στη μέθοδο του ενός βήματος στο προηγούμενο εδάφιο, για το δείγμα Α.

5.6.2.3 Ανάμιξη – Λειοτριβήση - Θερμική κατεργασία

Για την παρασκευή της υπεραγωγικής κόνεως $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, με τη μέθοδο των δύο βημάτων, αρχικά παρασκευάζεται το μίγμα SrCO_3 , CaCO_3 και CuO στην κατάλληλη κατιοντική αναλογία Sr:Ca:Cu 2:1:2. Έπειτα το μίγμα, λειοτριβείται και ομογενοποιείται.



Ζύγιση και ανάμιξη των πρώτων υλών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .



Λειτουργία του μίγματος των SrCO₃, CaCO₃ και CuO στο σφαιρόμυλο για 15 λεπτά.

Κατόπιν, το μίγμα εισάγεται σε σκαφίδιο αλούμινας στο σωληνωτό φούρνο και ακολουθεί έψηση του μίγματος στους 955°C για 24 ώρες. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η κάτωθι αντίδραση και λαμβάνεται η ένωση Sr₂CaCu₂O₅.



Εισαγωγή του σκαφιδίου αλούμινας με το μίγμα στο φούρνο και ρύθμιση θερμοκρασίας.



Έψηση του μίγματος των SrCO₃, CaCO₃ και CuO στους 955°C για 24h.

Το μίγμα εξήλθε από το φούρνο μετά από την πάροδο των 24 ωρών και στο παραχθέν προϊόν, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα οξειδίου του βισμούθιου, έτσι ώστε η στοιχειομετρική αναλογία $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3$ να είναι 1:1, σύμφωνα με την αρχική αντίδραση. Στη συνέχεια, το μίγμα υπόκειται ξανά σε λειοτρίβηση και ομογενοποιείται.



Το μίγμα των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO , μετά από την έψησή του για 24h.

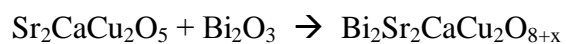


Πρόσθεση της κατάλληλης ποσότητας Bi_2O_3 στο μίγμα των SrCO_3 , CaCO_3 και CuO .



Λειοτρίβηση του μίγματος των Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO στο σφαιρόμυλο για 15 λεπτά.

Στη συνέχεια, γίνεται έψηση του μίγματος στους 845°C για άλλες 24 ώρες. Κατά το στάδιο αυτό πραγματοποιείται η αντίδραση



Εισαγωγή του σκαφιδίου αλούμινας με το μίγμα στο φούρνο και ρύθμιση θερμοκρασίας.



Έψηση του μίγματος των Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 και CuO στους 845°C για 24h.



Τελική μορφή του μίγματος των πρώτων υλών, μετά από την έψησή του δύο φορές για 24h. Υπεραγώγιμη φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Δείγμα Β – Μέθοδος δύο βημάτων.

5.6.3 Παρασκευή υπεραγωγίμης κόνεως-παστίλιας Bi-2212 - Δείγμα Γ

Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε την αποκαλούμενη μέθοδο των τριών βημάτων, που αποτελεί βελτιστοποίηση της μεθόδου των δύο βημάτων που αναλύσαμε παραπάνω. Αναλυτικότερα, η παραχθείσα σκόνη του δείγματος Β με τη μέθοδο των δύο βημάτων, υπόκειται ξανά σε λειοτρίβηση έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί πλήρως. Στη συνέχεια η ομογενοποιημένη σκόνη, μορφοποιείται και συμπιέζεται με τη βοήθεια πρέσας σε παστίλιες, πελλέτες διαμέτρου 1.3 cm και ακολουθεί ξανά έψηση αυτών στους 845°C για 24h. Μετά την θερμική τους κατεργασία, οι πελλέτες λειοτριβούνται έτσι ώστε να επέλθει η κονιοποίησή τους.

Σε αυτό το σημείο θα αναφερθούμε στη μέθοδο υπολογισμού της απαιτούμενης πίεσης, καθώς η πίεση που θέλουμε να εφαρμοστεί στη μήτρα του προς πελλετοποίηση υλικού, διαφέρει σε σχέση με την εσωτερική πίεση στο κύκλωμα της υδραυλικής πρέσας. Η ελάχιστη πίεση που απαιτείται σύμφωνα με μελέτες για την πελλετοποίηση τέτοιας μορφής κόνεων σε παστίλιες, είναι περίπου 2 ton/cm². Το σημείο το οποίο απαιτεί προσοχή και αποτελεί συχνό λάθος, είναι η θεώρηση αυτής της τιμής πίεσης, ως της εσωτερικής πίεσης του κυκλώματος της πρέσας, γεγονός που οδηγεί σε τελική απολαβή τρομακτικά μεγαλύτερων πιέσεων στη μήτρα του υλικού μας και πιθανή θραύση αυτής.

Η μήτρα μας έχει διάμετρο 1.3 cm, συνεπώς έχουμε:

$$A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (d^2/4) = 1.3273 \text{ cm}^2$$

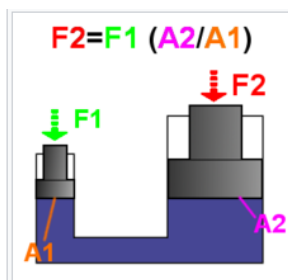
$$F = P \cdot A \rightarrow F = 2000 \text{ kg/cm}^2 \cdot 1.3273 \text{ cm}^2 = 2655 \text{ kg}$$

Δηλαδή η απαιτούμενη πίεση των 2 ton/cm², σύμφωνα με την επιφάνεια της δικιάς μας μήτρας διαμέτρου 1.3 cm, μεταφράζεται σε δύναμη 2655 κιλών που πρέπει να ασκηθούν επάνω σε αυτή τη μήτρα. Η τιμή αυτή αλλάζει ανάλογα με την επιφάνεια της εκάστοτε χρησιμοποιούμενης μήτρας. Αν είχαμε μήτρα με μεγαλύτερη επιφάνεια, τότε τα κιλά που θα θέλαμε για την επίτευξη της ίδιας πίεσης θα ήταν περισσότερα. Έτσι αναλύσαμε την αναλογία μεταξύ της επιφάνειας της μήτρας μας και της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να ασκείται σε αυτή.

Σε αυτό το σημείο θα αναλύσουμε το κύκλωμα της πρέσας. Η λειτουργία κάθε υδραυλικής πρέσας κάνει χρήση ενός ρευστού μέσου, κατά βάση λαδιού και της αρχής του Pascal, σύμφωνα με την οποία η πίεση σε όλα τα σημεία ενός κλειστού συστήματος μεταδίδεται ομοιόμορφα σε όλα τα σημεία του. Έτσι, δύο σωλήνες διαφορετικής διαμέτρου είναι ενωμένοι μέσω μιας δεξαμενής που περιέχει το ρευστό μέσο. Σε κάθε έναν σωλήνα εφαρμόζεται ένα έμβολο. Όση πίεση εφαρμόζεται στο πρώτο έμβολο μεταδίδεται και στο δεύτερο, σύμφωνα με την αρχή του Pascal και συνεπώς:

$$P_1 = P_2 \rightarrow F_2 = F_1 \frac{A_2}{A_1}$$

δηλαδή η δύναμη που ασκείται στο δεύτερο έμβολο, θα εξαρτάται από τη σχέση ανάμεσα στα δύο εμβαδά A₁, A₂, επιτρέποντάς μας να πολλαπλασιάσουμε μια ασκούμενη δύναμη (F₁) μέσω του μηχανισμού αυτού, τόσες φορές, όσες και ο λόγος της δεύτερης επιφάνειας του εμβόλου ως προς την πρώτη.



Αρχή λειτουργίας υδραυλικού πιεστηρίου.

Το σημείο καίριας σημασίας, που αναφέραμε παραπάνω και πρέπει να προσέξουμε, είναι η πίεση που πρέπει να εφαρμόσουμε στο κύκλωμα της πρέσας, δηλαδή στο εσωτερικό κύκλωμά της, έτσι ώστε η απολαβή της πίεσης που θα διαμορφωθεί από το έμβολο εξόδου της πρέσας πάνω στη μήτρα, η οποία είναι και η πίεση που θέλουμε να εφαρμοστεί στη μήτρα μας, να είναι 2000 kg/cm^2 . Αυτό που πρέπει να θεωρήσουμε ως συνδετικό κρίκο μεταξύ του εσωτερικού κυκλώματος της πρέσας και του εξωτερικού, δηλαδή της πίεσης στη μήτρα μας, είναι η ασκούμενη δύναμη από το έμβολο. Παραπάνω υπολογίσαμε πως με βάση την επιφάνεια της μήτρας μας, η απαιτούμενη δύναμη για την επίτευξη πίεσης 2000 kg/cm^2 , για την πελλετοποίηση του υλικού, είναι 2655 kg που πρέπει να ασκηθούν επάνω στη μήτρα. Αυτή την τιμή δύναμης σε kg πρέπει να αποδίδει το έμβολο εξόδου της πρέσας. Έτσι, ανάλογα τώρα με την επιφάνεια του εμβόλου εξόδου της πρέσας (το οποίο διαφέρει σε κάθε πρέσα), υπολογίζουμε την πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί στο κύκλωμα της πρέσας για να αποδώσει την τιμή της δύναμης $F=2655 \text{ kg}$, την οποία θέλουμε.

Κύκλωμα πρέσας: Διάμετρος εμβόλου εξόδου πρέσας: $6 \text{ cm} \rightarrow A = 28.26 \text{ cm}^2$

$$F = P \cdot A \rightarrow 2655 \text{ kg} = P \cdot 28.26 \text{ cm}^2 \rightarrow P = 93.95 \text{ kg/cm}^2$$

Συνεπώς βλέπουμε πως η πίεση των 2000 kg/cm^2 που απαιτούνται και αντιστοιχούν σε δύναμη 2655 kg , επιτυγχάνονται με εφαρμογή πίεσης περίπου 100 kg/cm^2 στο εσωτερικό κύκλωμα της πρέσας η οποία αποδίδει την ίδια τιμή δύναμης των 2655 kg .

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με διαφορετικές επιφάνειες εμβόλων της πρέσας και τη σχέση μεταξύ πίεσης στο κύκλωμα της πρέσας και αποδιδόμενης δύναμης.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΣΤΟ ΕΜΒΟΛΟ ΠΡΕΣΑΣ ΒΑΣΕΙ ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ & ΠΙΕΣΗΣ													
		ΠΙΕΣΗ ΣΤΟ ΚΥΚΛΩΜΑ ΤΗΣ ΠΡΕΣΑΣ $P = (\text{kg/cm}^2)$											
		25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΕΜΒΟΛΟΥ $d(\text{cm})$	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΕΜΒΟΛΟΥ $A(\text{cm}^2)$	ΔΥΝΑΜΗ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΣΤΟ ΕΜΒΟΛΟ $F = (\text{Kg})$											
3	7,07	177	353	530	707	883	1.060	1.236	1.413	1.590	1.766	1.943	2.120
4	12,56	314	628	942	1.256	1.570	1.884	2.198	2.512	2.826	3.140	3.454	3.768
5	19,63	491	981	1.472	1.963	2.453	2.944	3.434	3.925	4.416	4.906	5.397	5.888
6	28,26	707	1.413	2.120	2.826	3.533	4.239	4.946	5.652	6.359	7.065	7.772	8.478
7	38,47	962	1.923	2.885	3.847	4.808	5.770	6.731	7.693	8.655	9.616	10.578	11.540
8	50,24	1.256	2.512	3.768	5.024	6.280	7.536	8.792	10.048	11.304	12.560	13.816	15.072
9	63,59	1.590	3.179	4.769	6.359	7.948	9.538	11.127	12.717	14.307	15.896	17.486	19.076
10	78,50	1.963	3.925	5.888	7.850	9.813	11.775	13.738	15.700	17.663	19.625	21.588	23.550
11	94,99	2.375	4.749	7.124	9.499	11.873	14.248	16.622	18.997	21.372	23.746	26.121	28.496
12	113,04	2.826	5.652	8.478	11.304	14.130	16.956	19.782	22.608	25.434	28.260	31.086	33.912
13	132,67	3.317	6.633	9.950	13.267	16.583	19.900	23.216	26.533	29.850	33.166	36.483	39.800
14	153,86	3.847	7.693	11.540	15.386	19.233	23.079	26.926	30.772	34.619	38.465	42.312	46.158
15	176,63	4.416	8.831	13.247	17.663	22.078	26.494	30.909	35.325	39.741	44.156	48.572	52.988

Προκειμένου να βελτιωθούν οι υπεραγωγικές ιδιότητες της παραγόμενης κόνεως, ακολουθεί μορφοποίηση της σκόνης σε παστίλιες διαμέτρου 1.3 cm, όπως προείπαμε.



Μήτρα διαμέτρου 1.3 cm και έμβολο συμπίεσης της εταιρίας Specac.



Εφαρμογή πίεσης περίπου 100 kg/cm^2 – Συμπίεση στην πρέσα – Ξεκαλούπωμα.



Τελική πελέτα διαμέτρου 1.3 cm, καθώς βγαίνει από τη μήτρα.

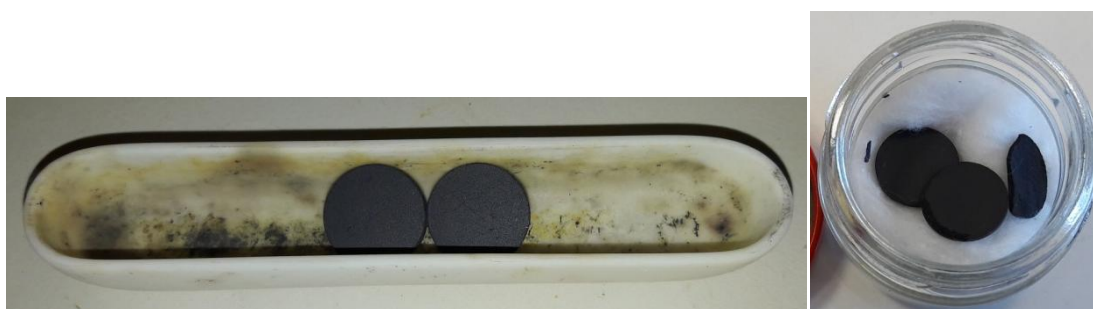
Ακολουθεί έψηση των πελετών αυτών στους 845°C για 24 ώρες. Μετά την θερμική τους κατεργασία, γίνεται κονιοποίηση των παστίλιων.



Εισαγωγή του σκαφιδίου αλούμινας με τις πελέτες στο φούρνο και ρύθμιση θερμοκρασίας.



Έψηση των πελετών στους 845°C για 24h.



Τελική μορφή των πελετών, μετά από την έψησή τους για 24h.
Υπεραγώγιμη φάση $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Δείγμα Γ – Μέθοδος τριών βημάτων.

Επικουρικά σε αυτή τη μέθοδο και για να αποφευχθεί το στάδιο της πελλετοποίησης της σκόνης, ένα μέρος του δείγματος Β ακολούθησε διαφορετική θερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα, ο χρόνος έψησης των πρόδρομων υλικών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO του πρώτου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων στους 955°C , αντί για 24h μειώθηκε σε 8h. Ο χρόνος έψησης του δεύτερου βήματος, παρέμεινε ο ίδιος, δηλαδή 24h και επίσης δεν χρειάστηκε να γίνει πελλετοποίηση και συνεπώς υλοποίηση του τρίτου βήματος (Δείγμα Γ).

Η ανωτέρω τροποποίηση στην διαδικασία παρασκευής της κόνεως, δίνει παρεμφερή αποτελέσματα με αυτά της μεθόδου των τριών βημάτων (Δείγμα Γ), δηλαδή βελτιωμένα σε σύγκριση με τη μέθοδο των δύο βημάτων (Δείγμα Β). Βασικό της όμως πλεονέκτημα αποτελεί η περαιτέρω μείωση του συνολικού χρόνου της αντίδρασης, με μείωση του χρόνου του πρώτου βήματος από 24h σε 8h.

Μειώνοντας το χρόνο έψησης του πρώτου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων, από τις 24 ώρες στις 8 ώρες, αυξάνεται το ποσοστό της επιθυμητής υπεραγωγίμης φάσης 2212. Η αύξηση αυτή, εξηγείται ενδελεχώς παρακάτω.

Η αυξημένη διάρκεια του χρόνου του πρώτου βήματος, έχει ως αποτέλεσμα η πρόδρομη ένωση $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_5$ που σχηματίζεται στο στάδιο αυτό, να είναι σταθερότερη, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση του οξειδίου του βισμούθιου Bi_2O_3 , που πραγματοποιείται κατά το δεύτερο βήμα της αντίδρασης, έχοντας ως συνέπεια να απαιτείται περισσότερος χρόνος θερμικής κατεργασίας στο δεύτερο βήμα της μεθόδου, προκειμένου να επιτευχθεί η διάχυση του Bi_2O_3 και συνεπώς η αύξηση του ποσοστού της επιθυμητής φάσης 2212 έναντι της παρασιτικής φάσης 2201.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού του δείγματος αυτού και του δείγματος Γ, όπως προείπαμε και θα δούμε και στο 7^ο κεφάλαιο, είναι παρεμφερή.

Η πειραματική διαδικασία παρασκευής του δείγματος Δ της υπεραγωγίμης κόνεως, καθώς και τα αποτελέσματα του δείγματος Δ και η επίδραση του MgO στην υπεραγωγίμη φάση 2212, θα παρουσιασθούν στο κεφάλαιο 8.

Κεφάλαιο 6^ο

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού των Υπεραγώγιμων Υλικών

Τα υπεραγώγιμα υλικά χαρακτηρίζονται ως προς την κρυσταλλική δομή τους, την ομοιογένεια και καθαρότητα τους, την μικροδομή τους και κυρίως τις υπεραγώγιμες ιδιότητες τους, δηλαδή κρίσιμη θερμοκρασία και κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των υπεραγωγών είναι:

-Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) – Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TG)

Με την χρήση της διαφορικής θερμικής ανάλυσης πραγματοποιείται η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των πρώτων υλών των υπεραγώγιμων υλικών. Η γνώση της συμπεριφοράς του υπεραγώγιμου υλικού στις διάφορες θερμοκρασιακές συνθήκες, όπως αντιδράσεις σχηματισμού, τήξης και αλλαγής δομής, είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση του κύκλου θερμικής κατεργασίας των υπεραγωγών.

-Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Με την χρήση της μεθόδου της περίθλασης ακτινών X, παρέχεται η δυνατότητα χαρακτηρισμού των υπεραγώγιμων υλικών ως προς την στοιχειομετρία τους, την κρυσταλλική δομή τους και τις παραμέτρους των κυψελίδων τους. Επίσης, ανιχνεύεται η τυχόν ύπαρξη ανεπιθύμητων φάσεων. Η μέθοδος χρησιμοποιείται είτε σε υλικά που βρίσκονται σε bulk μορφή (σκόνες), είτε σε υλικά που βρίσκονται υπό μορφή υμενίων των υπεραγωγών πάνω σε διάφορα υποστρώματα.

-Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ερευνάται η ομοιογένεια των υπεραγωγών σε μορφή σκόνης και σε μορφή επιστρώσεων, η επιφάνεια των επιστρώσεων καθώς και ο προσανατολισμός, το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων.

-Μέτρηση μεταφοράς ηλεκτρισμού

Στην περίπτωση της μέτρησης της μεταφοράς ηλεκτρισμού, η έρευνα γίνεται μέσω του ρεύματος μεταφοράς. Η λειτουργία της μεθόδου βασίζεται στην παροχή ρεύματος μικρής έντασης από την πηγή στο δείγμα και στην μέτρηση της τάσης στο εν λόγω δείγμα.

-Μέτρηση μαγνήτισης

Στην περίπτωση της μέτρησης της μαγνήτισης του υπεραγωγού, χρησιμοποιείται ένα dc μαγνητικό πεδίο για να παράγει μαγνητική ροή στο υπεραγώγιμο υλικό και μελετάται η απόκριση των δυνάμεων. Η απόκριση του υπεραγωγού μετριέται από την διαφορά δυναμικού που παράγεται από την κίνηση της μαγνητικής ροής. Στην περίπτωση που μετράται η απόκριση θωράκισης η έρευνα γίνεται μέσω ενός μικρού ac μαγνητικού πεδίου.

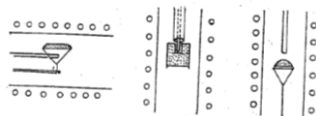
6.1 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) – Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TG)

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης, μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή εξειδικεύεται στη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες που μελετώνται, μπορούν να παρουσιάζουν απότομες και εντυπωσιακές μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει σε αλλαγές φάσεις, αλλά και μικρές, συνεχείς μεταβολές, όπως συμβαίνει με το συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι, ως εκ τούτου, κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού και φυσικών μετρήσεων και λιγότερο τεχνικές χημικής ανάλυσης.

Οι βασικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης που θα αναλυθούν εδώ και τα μεγέθη που μετρώνται σε κάθε μια από αυτές, πάντα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), στην οποία μετράται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς (ΔT), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, κατά τη θέρμανση του δοκιμίου και η θερμοβαρυτική ανάλυση (TG), στην οποία μετράται η μεταβολή της μάζας του δοκιμίου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση του δοκιμίου.

Στις διάφορες τεχνικές θερμικής ανάλυσης, το υπό μελέτη δοκίμιο τοποθετείται σε φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου μεταβάλλεται με το χρόνο με προκαθορισμένο τρόπο (θέρμανση με σταθερό ρυθμό dT/dt), με τη βοήθεια ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα στο φούρνο ελέγχεται με μια κατάλληλη διάταξη που εξασφαλίζει τη σταθερή ροή ενός αδρανούς αερίου. Ένας αισθητήρας ανιχνεύει τις μεταβολές της υπό μελέτη ιδιότητας και προμηθεύει ένα αντίστοιχο ψηφιακό ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα ενισχύεται και στη συνέχεια συλλέγεται και τυγχάνει επεξεργασίας σε ένα σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων, μαζί με την πληροφορία για τη θερμοκρασία του δοκιμίου. [16]

Η θερμοκρασία του δοκιμίου μετράται με έναν αισθητήρα θερμοκρασίας, συνήθως με ένα θερμοστοιχείο. Ο αισθητήρας είναι τοποθετημένος όσο πιο κοντά γίνεται στο δοκίμιο, όμως εκτός αυτού, με αποτέλεσμα να υπάρχει, κατά κανόνα, μια μικρή διαφορά μεταξύ της ένδειξης του αισθητήρα θερμοκρασίας και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου.

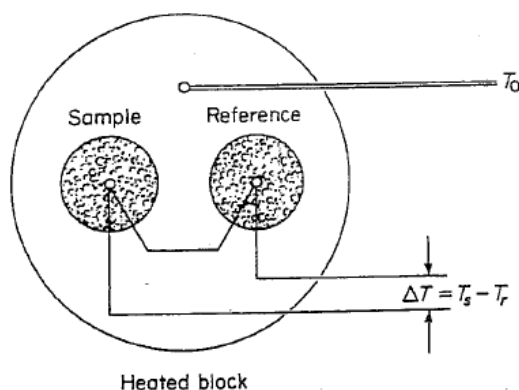


Διατάξεις δοκιμίου-θερμοστοιχείου.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης, παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης: Είναι σχετικά απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας. Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου, (αυτό μπορεί να είναι στερεό, υγρό, gel), ή ως προς το σχήμα του. Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα από το υλικό του δοκιμίου. Η ατμόσφαιρα στην οποία γίνονται οι μετρήσεις, μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί εύκολα, όπως κενό ή αδρανές αέριο. Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά, μέχρι αρκετές ώρες.

6.1.1 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Με τη διαφορική θερμική ανάλυση μελετώνται οι αλλαγές φάσης ενός υλικού, που καταγράφονται σε ένα θερμόγραμμα, κατά την θέρμανση ή την ψύξη του υλικού, ως ενδόθερμες και εξώθερμες κορυφές.



Διάγραμμα διάταξης διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα. Το δοκίμιο τοποθετείται σε μια κυψελίδα, ενώ σε μια δεύτερη, παρόμοια κυψελίδα τοποθετείται το υλικό αναφοράς. Αυτό επιλέγεται έτσι ώστε να μην παρουσιάζει αλλαγές φάσης στην περιοχή θερμοκρασιών, στην οποία θα μελετηθεί το δοκίμιο και συχνά είναι αλούμινα (Al_2O_3) σε μορφή σκόνης. Οι δύο κυψελίδες βρίσκονται πάνω σε μια βάση που μπορεί να θερμαίνεται ή να ψύχεται ομοιόμορφα, σύμφωνα με ένα πρόγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου, π.χ. θέρμανση με σταθερό ρυθμό dT/dt , τυπικά 10-20 K/min. Τότε και οι θερμοκρασίες του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς αυξάνουν με αυτό το ρυθμό. Οι δύο θερμοκρασίες είναι περίπου ίδιες, μια μικρή διαφορά που συνήθως παρατηρείται μεταξύ τους, οφείλεται στη γενικά διαφορετική ειδική θερμότητα των δύο υλικών. Η θερμοκρασία βάσης καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, όπως και η διαφορά θερμοκρασίας ΔT , μεταξύ του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς. Η διαφορά αυτή αλλάζει σημαντικά, όταν το δοκίμιο παρουσιάζει μια αλλαγή φάσης, όπως υαλώδη μετάβαση, κρυστάλλωση, τήξη, εξάτμιση, εξάχνωση, ή αποσύνθεση. [16]

Σε ένα θερμόγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης, παρουσιάζεται η διαφορά θερμοκρασίας ΔT , μεταξύ του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας βάσης. Η θερμοκρασία μετράται συνήθως με ένα θερμοστοιχείο, βάση του φαινομένου Seebeck-Peltier. Ο κάτωθι πίνακας, παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά μερικών θερμοστοιχείων που χρησιμοποιούνται συχνά σε διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Ο τύπος του θερμοστοιχείου δίνεται συχνά με ένα γράμμα. Με την σειρά που εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα τα θερμοστοιχεία, είναι τύπου T, E, K και S. Η θερμοτάση, η οποία δεν είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας, είναι αντίστοιχα 0.039, 0.059, 0.039, 0.005 $\mu\text{V/K}$ στους 0°C . Η ελάχιστη διαφορά θερμοκρασίας που μπορεί να μετρηθεί σε μια διάταξη διαφορικής θερμικής ανάλυσης, είναι συνήθως 0.01 K. [16]

Thermocouple	Electric terminal		Recommended operating range/K
	+	-	
Cu-Constantan ^a	Cu	Constantan	90-600
Chromel ^b -Constantan	Chromel	Constantan	90-1000
Chromel-Alumel ^c	Chromel	Alumel	270-1300
Pt-Pt/Rh ^d	Pt/Rh	Pt	500-1700

^aConstantan: Cu 60-45%, Ni 40-55%.

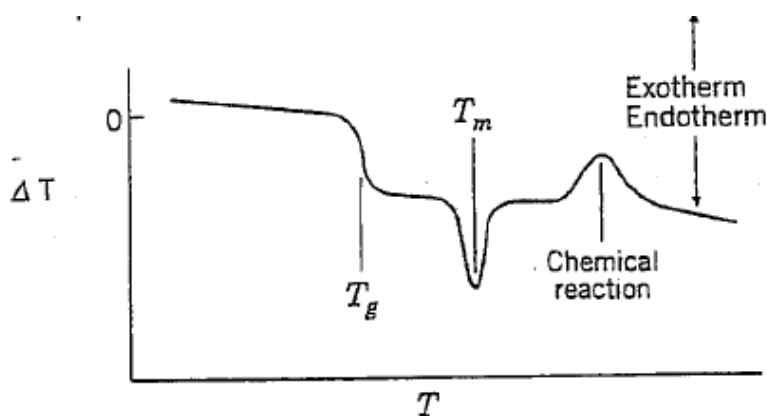
^bChromel: Ni 89%, Cr 9.8%, trace amounts of Mn and Si₂O₃.

^cAlumel: Ni 94%, Mn 3%, Al 2%, Si₂O₃ 1%.

^dPt/Rh: Pt 90%, Rh 10%.

Χαρακτηριστικά θερμοστοιχείων.

Το παρακάτω σχήμα, απεικονίζει ένα θερμογράμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης, που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς.



Θερμογράμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης σε ένα πολυμερές. Απεικονίζεται η υαλώδης μετάβαση, η τήξη καθώς και μια χημική αντίδραση.

Η διαφορά θερμοκρασίας ΔT , μεταξύ του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς, παρουσιάζεται εδώ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T της βάσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διαφορά ΔT είναι περίπου σταθερή και κοντά στο 0 και η όποια μεταβολή της, οφείλεται στη διαφορά των ειδικών θερμοτήτων των δύο υλικών και των μεταβολών τους με τη θερμοκρασία. Η απότομη μεταβολή της διαφοράς ΔT κοντά στη θερμοκρασία που χαρακτηρίζεται στο σχήμα ως T_g , οφείλεται στην αλλαγή φάσης του πολυμερούς από την υαλώδη φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες, στην ελαστική φάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Το άλμα στη διαφορά ΔT , εμφανίζεται προς τα κάτω, σε συμφωνία με τη σύμβαση που έχει ακολουθηθεί στο παραπάνω σχήμα, να παρουσιάζονται τα ενδόθερμα φαινόμενα, αυτά δηλαδή στα οποία το δοκίμιο απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον, προς τα κάτω και τα εξώθερμα προς τα πάνω. Δηλαδή όποτε λαμβάνει χώρα μια ενδόθερμη διαδικασία όπως τήξη ή κάποια ενδόθερμη αντίδραση, αυτή απεικονίζεται με τις βυθίσεις, δηλαδή τις κορυφές αυτές προς τα κάτω. [16]

Σε μια θερμοκρασία T_m μεγαλύτερη της T_g , παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα μια ενδόθερμη κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στην τήξη της κρυσταλλικής φάσης του

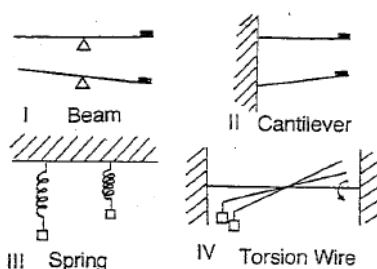
πολυμερούς. Η ενδόθερμη αυτή κορυφή, γενικά μια οξεία, στενή κορυφή, χαρακτηρίζει γενικά φαινόμενα τήξης. Γενικότερα, κατά τη διάρκεια μιας αλλαγής φάσης, όπως για παράδειγμα κατά το ενδόθερμο φαινόμενο της τήξης, κατά τη μετάβαση από την στερεή στην υγρή φάση και μέχρι την τήξη του συνόλου της στερεάς φάσης, η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει σταθερή. Όπως εύκολα διαπιστώνεται λοιπόν, αν ΔT είναι η θερμοκρασία του δοκιμίου μείον τη θερμοκρασία του υλικού αναφοράς, τότε το ΔT θα είναι αρνητικό, καθώς κατά την τήξη η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει σταθερή, ενώ του υλικού αναφοράς συνεχίζει και αυξάνεται με τον ήδη υπάρχοντα ρυθμό θέρμανσης. Συνεπώς κατά τα ενδόθερμα φαινόμενα, το ΔT είναι αρνητικό και απεικονίζεται για αυτόν το λόγο προς τα κάτω στον κάθετο άξονα.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας τήξης T_m του πολυμερούς, παρατηρείται μια ευρεία εξώθερμη κορυφή, που αποδίδεται σε μια χημική αντίδραση.

6.1.2 Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TG)

Στη θερμοβαρυντική ανάλυση, μετράται η μεταβολή της μάζας του δοκιμίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, σε ένα πείραμα θέρμανσης του δοκιμίου. Η θερμοβαρυντική ανάλυση χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας και της αποδόμησης των υλικών. Υπάρχουν πολλές θερμικές διεργασίες που δεν επιφέρουν μεταβολή της μάζας ενός υλικού, όπως τήξη, κρυστάλλωση, υαλώδης μετάβαση, αλλά και πολλές άλλες, συνυφασμένες με μεταβολή μάζας του υλικού, όπως είναι η εκρόφηση ή εισρόφηση υδρατμών, η εξάχνωση, η εξάτμιση, η οξειδωση, η αναγωγή και η αποσύνθεση. Οι φυσικοχημικές διεργασίες που επιτελούνται σε ένα υλικό και η συνεπακόλουθη μεταβολή μάζας, εξαρτώνται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής της μέτρησης, όπως είναι η μάζα, ο όγκος και η μορφή του δοκιμίου, η φύση και το σχήμα της κυψελίδας, στην οποία τοποθετείται το δοκίμιο, το είδος του αερίου στην ατμόσφαιρα του φούρνου και η πίεσή του, καθώς και ο ρυθμός θέρμανσης. [16]

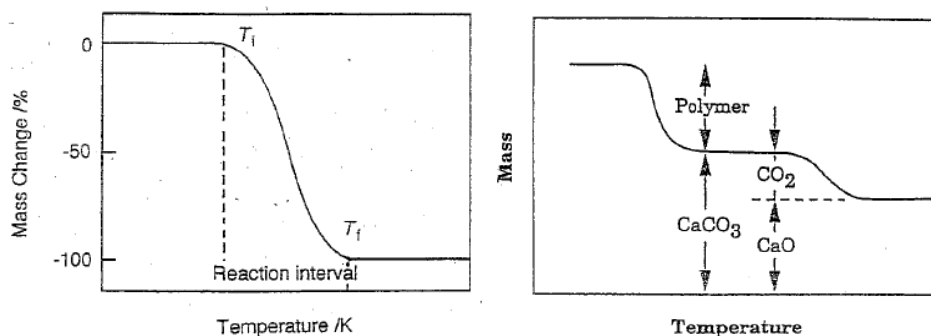
Σε μια τυπική διάταξη θερμοβαρυντικής ανάλυσης, βασικό στοιχείο αποτελεί ο θερμοζυγός, ο οποίος καταγράφει τη μάζα του δοκιμίου. Η ευαισθησία ενός μοντέρνου θερμοζυγού είναι της τάξης των μερικών μg .



Διάφοροι τύποι μικροζυγών-θερμοζυγών.

Πρέπει να επισημανθεί πως χρειάζεται να ληφθεί ειδική μέριμνα ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου και της θερμοκρασίας του φούρνου. Η θερμοκρασία του φούρνου μπορεί να μετρηθεί με ένα θερμοστοιχείο τοποθετημένο μέσα στη θερμή ζώνη του φούρνου. Το θερμοστοιχείο που μετρά τη θερμοκρασία του δοκιμίου δεν είναι συνήθως σε άμεση επαφή με το δοκίμιο, για λόγους που συνδέονται με τη λειτουργία του μικροζυγού και μετρά ως εκ τούτου, τη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας πολύ κοντά στο δοκίμιο. [16]

Τα θερμογράμματα της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TG), παρουσιάζουν την ποσοστιαία μεταβολή μάζας Δm στον κάθετο άξονα και τη θερμοκρασία στον οριζόντιο άξονα. Παρακάτω παρατίθενται δύο τυπικά θερμογράμματα TG.

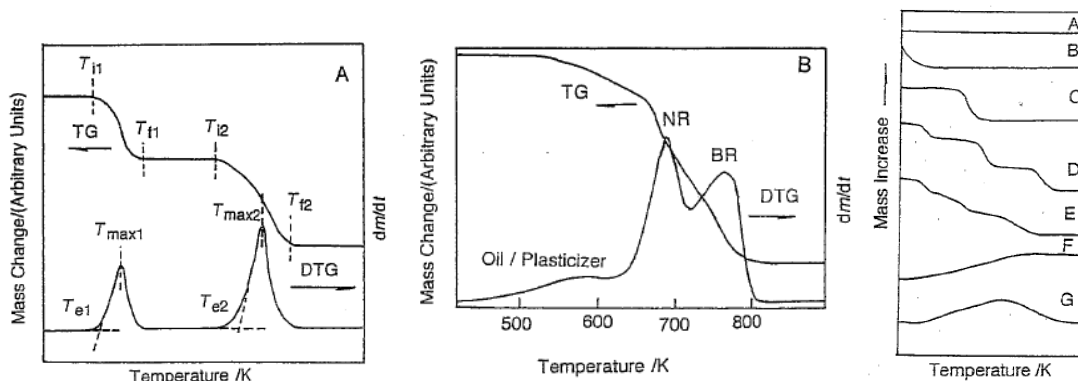


Θερμογράμματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης.

Το πρώτο θερμογράμμα παρουσιάζει μια διεργασία αντίδρασης ενός βήματος, σε ένα πείραμα θέρμανσης. Η αντίδραση χαρακτηρίζεται από δύο θερμοκρασίες, μια αρχική T_i και μια τελική T_f . Μεταβολή μάζας παρατηρείται μόνο μεταξύ των θερμοκρασιών T_i και T_f . Το δεύτερο θερμογράμμα παρουσιάζει μια διεργασία που λαμβάνεται κατά τη θέρμανση ενός σύνθετου υλικού που αποτελείται από πολυμερική μήτρα και εγκλείσματα ανθρακικού ασβεστίου. Παρατηρούνται δύο βήματα μεταβολής της μάζας του υλικού: αποδόμηση του πολυμερούς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και διάσπαση του CaCO_3 σε CaO και CO_2 που διαφεύγει, σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

6.1.3 Διαφορική Θερμοβαρυτική Ανάλυση (DTG)

Η διαφορική θερμοβαρυτική ανάλυση, είναι μια επιπρόσθετη τεχνική ανάλυσης των θερμογραμμάτων TG, στην οποία η μεταβολή της μάζας με τη θερμοκρασία (dm/dT) παριστάνεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Δηλαδή, ένα σημείο καμψής στο θερμογράμμα TG γίνεται ένα μέγιστο στην καμπύλη DTG και μια περιοχή σταθερής μάζας σε TG γίνεται 0 σε DTG. Η επιφάνεια μιας κορυφής DTG είναι ανάλογη της μεταβολής μάζας και το ύψος της κορυφής, δίνει το ρυθμό μεταβολής της μάζας στη θερμοκρασία της κορυφής. Η καμπύλη DTG παρουσιάζει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα από την καμπύλη TG σε ένα δοκίμιο με αλληλοεπικαλυπτόμενες αντιδράσεις. Παρακάτω φαίνονται τα θερμογράμματα TG και τα αντίστοιχα DTG.



Θερμογράμματα TG και τα αντίστοιχα θερμογράμματα DTG (1^ο-2^ο σχήμα), καθώς και ταξινόμηση ποικίλων θερμογραμμάτων TG σε κατηγορίες (3^ο σχήμα). [16]

6.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σύρωσης (SEM)

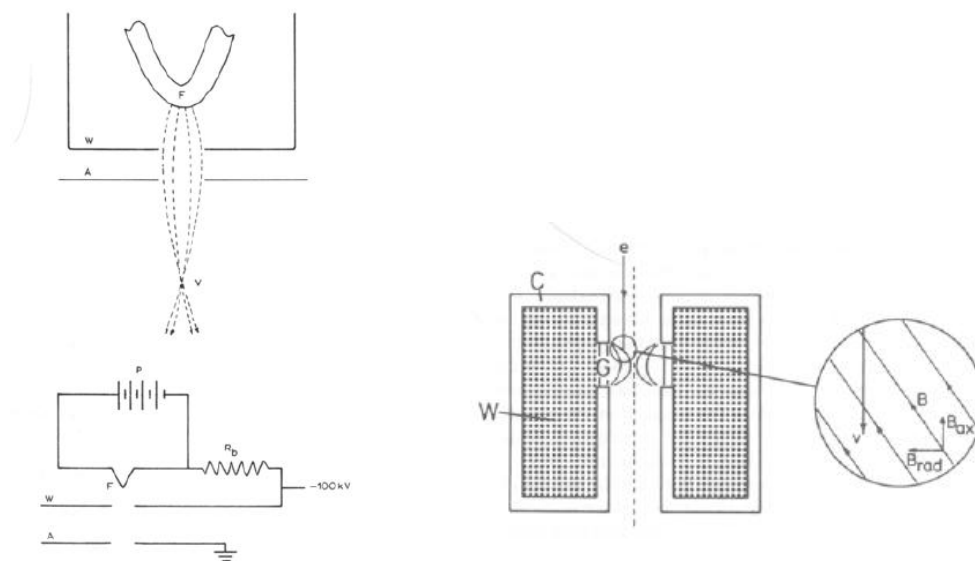
6.2.1 Παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων – Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί

Η πιο διαδεδομένη διάταξη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, είναι το ηλεκτρονικό κανόνι, που βασίζεται στην θερμοϊονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος. Ένα λεπτό σύρμα βολφραμίου κάμπτεται ώστε να σχηματίσει φουρκέτα και διαρρέεται από ρεύμα το οποίο μέσω του φαινομένου Joule, το θερμαίνει σε μια θερμοκρασία περίπου 2800K. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το σύρμα βολφραμίου παράγει, λόγω θερμοϊονικής εκπομπής, ηλεκτρόνια. Το νήμα W είναι πολωμένο σε αρνητικό δυναμικό πολλών kV (κάθοδος), σχετικά με την άνοδο και το υπόλοιπο μικροσκόπιο. Κατά συνέπεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο και μια δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας όσο η διαφορά δυναμικού νήματος-άνοδου, εκπέμπεται μέσω της οπής της ανόδου. Η προσθήκη ενός καλύμματος, που ονομάζεται Wehnelt και το οποίο πολώνεται λίγο πιο αρνητικά από το νήμα, επιτρέπει τον έλεγχο της διαμέτρου της περιοχής του νήματος από την οποία παράγονται τα ηλεκτρόνια. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της διάταξης νήματος-Wehnelt-άνοδου είναι ότι οι τροχιές των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων συναντώνται σε ένα σημείο στον χώρο, δηλαδή η διάταξη λειτουργεί σαν φακός. Το μέγεθος της διαμέτρου της δέσμης στο σημείο αυτό, εξαρτάται από την περιοχή του νήματος που εκπέμπονται τα ηλεκτρόνια, δηλαδή από την πόλωση του καλύμματος Wehnelt. Η δέσμη των ηλεκτρονίων που παράγεται έχει μήκος κύματος που εξαρτάται από την ενέργεια τους, δηλαδή από την τάση επιτάχυνσης. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι για τάση 100kV, το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι 0.0037nm. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι επειδή τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται από τα μόρια του αέρα, τόσο το ηλεκτρονικό κανόνι όσο και όλη η κολώνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, βρίσκονται υπό υψηλό κενό ($P < 10^{-3}$ Pa). Τέλος αναφέρουμε ότι εκτός των ηλεκτρονικών κανονίων με βάση την θερμοϊονική εκπομπή, υπάρχουν κανόνια που έχουν σαν αρχή λειτουργίας την εκπομπή ηλεκτρονίων από ακίδα, λόγω υψηλού ηλεκτρικού πεδίου. Τα κανόνια εκπομπής πεδίου έχουν μεγαλύτερη λαμπρότητα και μικρότερη ενεργειακή διασπορά ηλεκτρονίων συγκρινόμενα με τα κανόνια θερμοϊονικής εκπομπής, αλλά απαιτούν υψηλότερο κενό και είναι πιο ευαίσθητα.

Ένα ηλεκτρόνιο που κινείται με ταχύτητα v μέσα σε μαγνητικό πεδίο B , υφίσταται δύναμη Lorentz λόγω του φορτίου του: $F = e(B \times v)$.

Ένας ηλεκτρομαγνητικός φακός αποτελείται από ένα πηνίο W, τυλιγμένο γύρω από ένα πυρήνα μαλακού σιδήρου C το οποίο έχει ένα μικρό διάκενο G στο οποίο παράγεται το μαγνητικό πεδίο. Το μαγνητικό πεδίο του φακού μπορεί να αναλυθεί σε μια ακτινική B_{rad} και μια αξονική B_{ax} συνιστώσα. Σε ένα ηλεκτρόνιο που εισέρχεται στο μαγνητικό πεδίο του φακού με ταχύτητα παράλληλη στον άξονα του φακού, εξασκείται μια δύναμη $eB_{rad}v$. Η δύναμη αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την ελικοειδή κίνηση του ηλεκτρονίου κατά μήκος του φακού. Όμως καθώς το ηλεκτρόνιο αρχίζει να κινείται ελικοειδώς, αποκτά μια συνιστώσα ταχύτητας κάθετης στην αρχική, v_{circ} και συνεπώς υφίσταται δύναμη $eB_{ax}v_{circ}$ κατά την ακτινική διεύθυνση. Το ηλεκτρόνιο τελικά κινείται σε μια ελικοειδή τροχιά με ολοένα και μικρότερη ακτίνα. Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι μια παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων που εισέρχεται στον φακό κατά μήκος του άξονα του, εστιάζεται τελικά σε ένα σημείο, ακριβώς όπως το φως από έναν κυρτό φακό. Σε έναν ηλεκτρομαγνητικό φακό, είναι δυνατή η μεταβολή της εστιακής του απόστασης μέσω της αλλαγής του ρεύματος που διαρρέει το πηνίο και άρα του μαγνητικού πεδίου του φακού. [17]

Τέλος σημειώνουμε πως είναι δυνατή η μετακίνηση ολόκληρης της δέσμης των ηλεκτρονίων, με τη βοήθεια πηνίων που παράγουν μαγνητικά πεδία κάθετα στον άξονα της δέσμης. Τα πηνία αυτά ονομάζονται πηνία απόκλισης.



Διαγράμματα ηλεκτρονικού κανονιού θερμοϊονικής εκπομπής και ηλεκτρομαγνητικού φακού.

6.2.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, μια δέσμη ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων που ονομάζονται πρωτογενή, εισέρχεται στο δείγμα και αλληλεπιδρά με αυτό όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης να σκεδαστεί με ένα συγκεκριμένο τρόπο χαρακτηρίζεται από την ενεργό διατομή σ ή από τη μέση ελεύθερη διαδρομή λ :

$$\lambda = 1/N\sigma$$

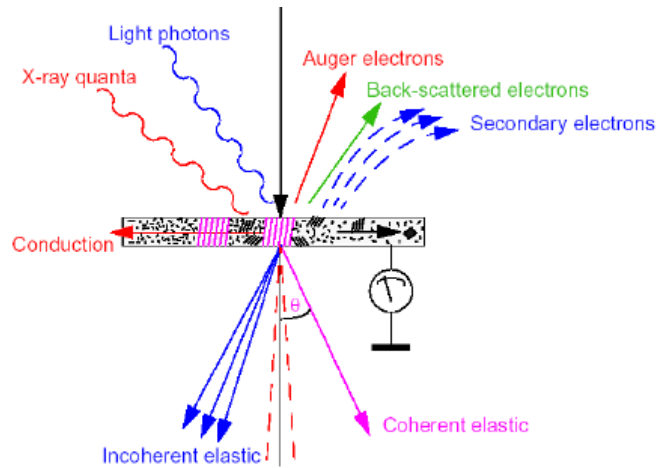
όπου N ο αριθμός των κέντρων σκέδασης ανά μονάδα όγκου και λ η μέση απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σκεδάσεων. Εάν το δείγμα είναι σχετικά λεπτό, τότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζονται από καμία έως λίγες φορές, ενώ όταν το δείγμα είναι παχύ, τα ηλεκτρόνια θα σκεδαστούν πολλές φορές μέχρι να μηδενιστεί η ταχύτητά τους.

Οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές. Κατά την ελαστική σκέδαση, το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb με τον πυρήνα και τα περιβάλλοντα δέσμια ηλεκτρόνια ενός ατόμου ή ιόντος του υλικού, με αποτέλεσμα την αλλαγή της κατεύθυνσης του, αλλά όχι της ενέργειάς του. Η σκέδαση ενός ηλεκτρονίου από τα δέσμια ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται από μικρή γωνία, ενώ η σκέδαση από τον πυρήνα (Rutherford), από μεγάλες γωνίες σκέδασης, με ενεργό διατομή:

$$\sigma_{electron} = \pi \left(\frac{e}{V\theta} \right)^2$$

$$\sigma_{nucleus} = \pi \left(\frac{Ze}{V\theta} \right)^2$$

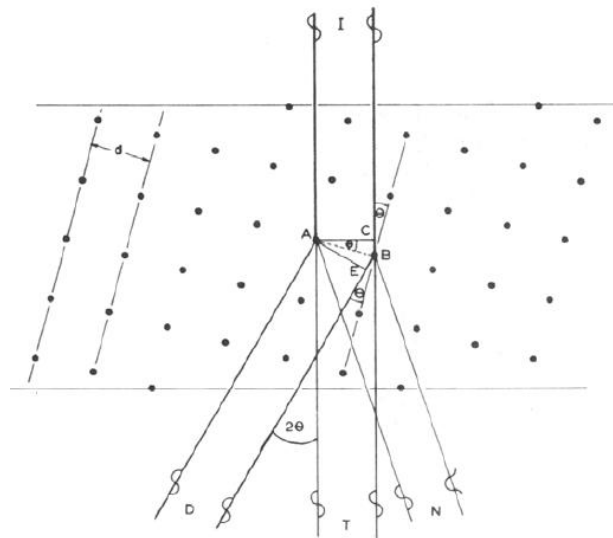
όπου Z , ο ατομικός αριθμός. Συγκρίνοντας τις ανωτέρω σχέσεις, διαπιστώνουμε ότι η σκέδαση σε μεγάλες γωνίες είναι πιθανότερη για βαριά άτομα. [17]



Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων και υλικού.

Στην περίπτωση που τα άτομα ενός υλικού έχουν περιοδική διάταξη, μιλάμε δηλαδή για κρυσταλλικό υλικό, τότε η ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένες διευθύνσεις. Όταν δηλαδή το υλικό είναι αρκετά λεπτό ώστε τα ηλεκτρόνια να υφίστανται περίθλαση (στα ατομικά του επίπεδα), η περίθλαση αυτή μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό του υλικού.

Ας εξετάσουμε την περίπτωση ενός τέλει κρυσταλλικού υλικού, η τομή του οποίου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



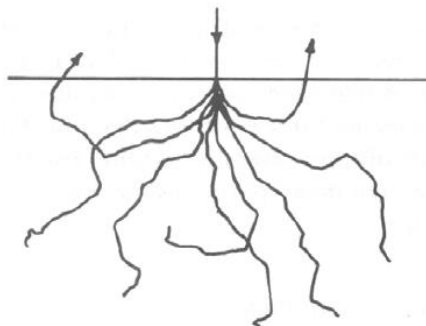
Σκέδαση δέσμης ηλεκτρονίων από κρυσταλλικό στερεό και εκδήλωση φ. περίθλασης.

Έστω ότι η δέσμη των ηλεκτρονίων σκεδάζεται από τα άτομα A και B και αυτό οδηγεί στην εκδήλωση του φαινομένου της περίθλασης. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από τα δύο αυτά άτομα, η οποία έχει υποστεί περίθλαση, είναι σε συμφωνία φάσης όπως στο D, τότε η συμβολή είναι ενισχυτική, ενώ όταν είναι ασύμφωνη, όπως στο N, είναι καταστρεπτική. Για να έχουμε συμφωνία φάσης θα πρέπει οι δύο διαδρομές να διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, δηλαδή $CB + BE = n\lambda$, όπου n ακέραιος. Όμως από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι $CB = BE = d \sin \theta$ και άρα η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή είναι:

$$2d \sin \theta = n\lambda.$$

Η παραπάνω συνθήκη αποτελεί και τον γνωστό, από το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X, νόμο του Bragg. Η παραπάνω σχέση σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ελαστικά, ανιχνεύονται μόνο σε συγκεκριμένες γωνίες θ που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg. Είναι δυνατόν λοιπόν, να μετρήσουμε τις γωνίες αυτές και κατά συνέπεια να προσδιορίσουμε την πλεγματική απόσταση d του υπό εξέταση υλικού. [17]

Στις ανελαστικές σκεδάσεις, το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και χάνει μετρήσιμη ενέργεια ($>0.1\text{eV}$). Φωνόνιο είναι το κβάντο των ταλαντώσεων πλέγματος ενός υλικού. Ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να χάσει ενέργεια διεγείροντας ένα φωνόνιο, με αποτέλεσμα την θέρμανση του δείγματος. Η απώλεια ενέργειας είναι συνήθως μικρότερη του 1eV και η μέση ελεύθερη διαδρομή της τάξης των μm . Η σκέδαση σε φωνόνια είναι σημαντική γιατί όλα τα ηλεκτρόνια που παραμένουν μέσα στο δείγμα, διεγείρουν φωνόνια. Πλασμόνιο είναι το κβάντο των ταλαντώσεων φορτίου της ζώνης αγωγιμότητας ενός μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγώγιμα υλικά. Ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο, είναι δυνατό να χάσει ενέργεια διεγείροντας ένα πλασμόνιο. Η απώλεια αυτή, είναι συνήθως $5\text{-}30\text{eV}$ και η μέση ελεύθερη διαδρομή, της τάξης των εκατοντάδων nm .



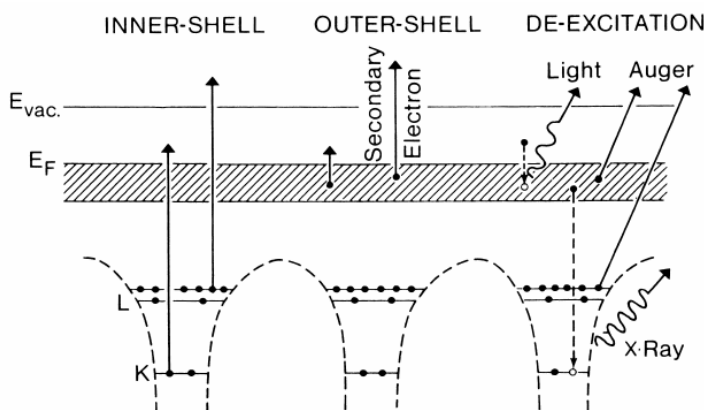
Τροχιές ηλεκτρονίων μέσα σε υλικό υπολογισμένες με τη μέθοδο Monte Carlo.

Επίσης, ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο, είναι δυνατό να ιονίσει ένα άτομο του υλικού, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο των εσωτερικών του στοιβάδων. Η απώλεια ενέργειας των πρωτογενών ηλεκτρονίων, είναι μεγάλη και εξαρτάται από το διεγερόμενο άτομο και την στοιβάδα, π.χ. 283eV για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου της K στοιβάδας του C, 69508eV για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου της K στοιβάδας του W 1100eV για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου της L στοιβάδας του Cu. Η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι της τάξης του μm . Ο μηχανισμός αυτός χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση στην ηλεκτρονική μικροσκοπία. Τέλος είναι φανερό ότι σε ένα παχύ δείγμα, μπορούν να πραγματοποιηθούν όλα τα παραπάνω φαινόμενα μια ή περισσότερες φορές, έτσι ώστε τελικά όλα τα ηλεκτρόνια να σταματήσουν ή να διαφύγουν από την πλευρά του δείγματος που εισήλθαν. [17]

6.2.3 Δευτερογενή φαινόμενα

Δευτερογενή ονομάζουμε τα φαινόμενα που οφείλονται στα ηλεκτρόνια της δέσμης και μπορούν να ανιχνευτούν εκτός δείγματος. Στο σχήμα της προηγούμενης σελίδας, της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων και του υλικού, φαίνονται τα δευτερογενή φαινόμενα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και στο παρακάτω σχήμα το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα.

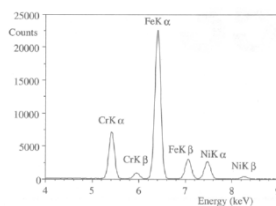
Ονομάζουμε δευτερογενή (secondary), τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν ενέργεια μικρότερη από 50eV. Μπορεί να είναι ηλεκτρόνια τα οποία στο τέλος της τροχιάς τους (πιο πάνω σχήμα), φτάνουν στην επιφάνεια με ενέργεια μερικά eV. Όμως είναι πιθανότερο να είναι ηλεκτρόνια του δείγματος στα οποία έχει μεταφερθεί μια μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης πολύ κοντά στην επιφάνεια. Επειδή έχουν μικρή ενέργεια, είναι δυνατό να διαφύγουν από το δείγμα μόνο εάν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος στο SEM. [17]



Ενεργειακό διάγραμμα μηχανισμών ανελαστικών σκεδάσεων.

Ονομάζουμε οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) τα ηλεκτρόνια τα οποία διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορεί να προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα, ή ακόμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (Rutherford).

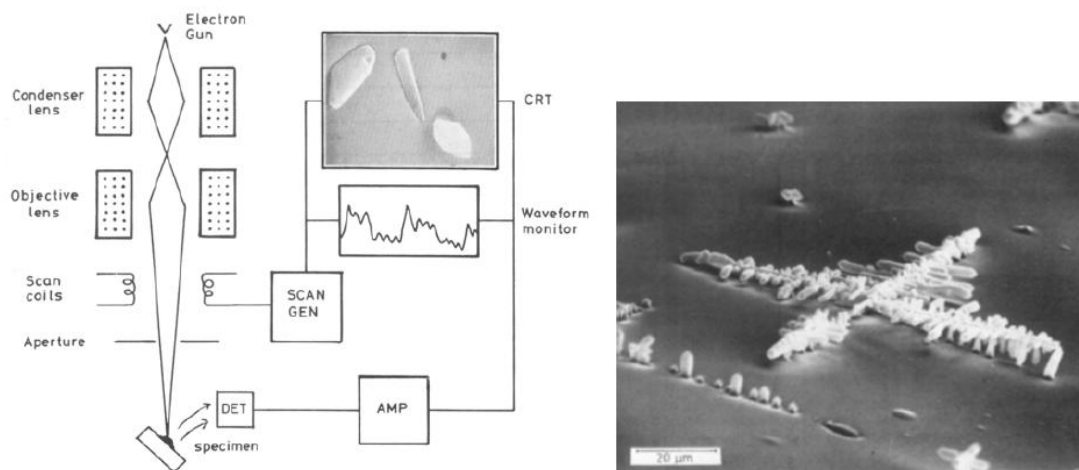
Εάν η δέσμη των ηλεκτρονίων ιονίσει ένα άτομο, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο του, τότε το άτομο θα βρεθεί σε διεγερμένη κατάσταση. Μετά από κάποιο χρόνο η άδεια θέση του ηλεκτρονίου θα καταληφθεί από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας και η επιπλέον ενέργεια θα αποδοθεί σαν δευτερογενές φαινόμενο. Υπάρχουν τρεις συνηθισμένοι τρόποι αποδιέγερσης. Εάν η αρχική άδεια ηλεκτρονική κατάσταση είναι σε εξωτερική στοιβάδα, απελευθερώνεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα (καθοδοφωταύγια), ενώ αν ανήκει σε εσωτερική στοιβάδα, τότε η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια αντιστοιχεί στο φάσμα ακτίνων X ή εκπέμπεται ένα ηλεκτρόνιο Auger. Η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του είδους του ατόμου και της στοιβάδας, οπότε εάν διαθέτουμε τον κατάλληλο ανιχνευτή, είναι δυνατό να ταυτοποιήσουμε το στοιχείο από το οποίο προήλθε. Εάν το υλικό αποτελείται από πολλά στοιχεία, γνωρίζοντας την ενεργή διατομή σκέδασης για τα στοιχεία αυτά, είναι δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων, δηλαδή η εύρεση της χημικής σύστασης του υλικού (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy EDS). Παρακάτω φαίνεται ένα τυπικό φάσμα ακτίνων X από δείγμα ανοξειδωτου χάλυβα. [17]



6.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής, παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια τυπικά 1-40keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών, έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100nm. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια των πηνίων σάρωσης, ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων, μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα, η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε ένα κάναβο που αποτελείται από έναν αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT.

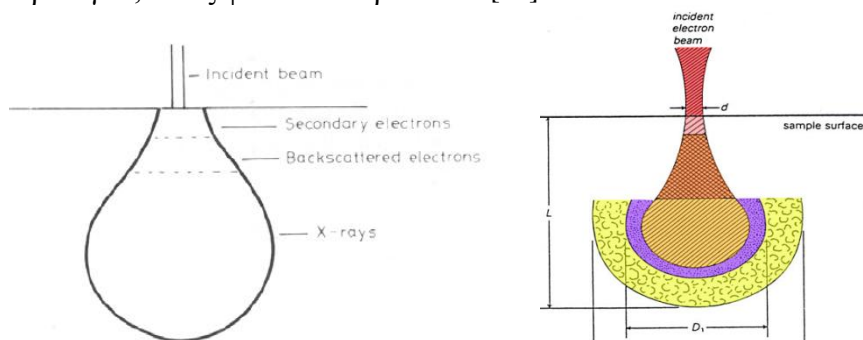
Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις του κάναβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Π.χ. εάν ο κάναβος στο δείγμα είναι 10x10 μm και η οθόνη 10x10cm, τότε η μεγέθυνση είναι 10000 φορές. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ενός πυριτιούχου δενδρίτη σε κράμα νικελίου. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από την ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παράγει και άρα από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπυκνωτή φακό. Στα σύγχρονα SEM με θερμιονικό κανόνι, η διακριτική ικανότητα είναι ~3-5nm ενώ στην περίπτωση κανονίου εκπομπής πεδίου, είναι 1-2nm. [17]



Σχηματικό διάγραμμα SEM – Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Προηγουμένως, παρουσιάσαμε τα δευτερογενή φαινόμενα. Χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους ανιχνευτές και την ίδια αρχή συγχρονισμού της σάρωσης της ηλεκτρονικής δέσμης και της οθόνης CRT, είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες που να αντιστοιχούν σε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X (EDS), οπτικά φωτόνια (καθοδοφωταύγια), κλπ. Είδαμε στο σχήμα των τροχίων των ηλεκτρονίων, ότι τα ηλεκτρόνια της δέσμης σκεδάζονται μέσα στο δείγμα σε έναν όγκο που ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης και που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, όπως υπολογίστηκε από μεθόδους Monte Carlo.

Αν και τα δευτερογενή φαινόμενα συμβαίνουν σε όλο τον όγκο αλληλεπίδρασης, μπορούμε να ανιχνεύσουμε την παραγόμενη ακτινοβολία τους μόνο αν αυτή διαφύγει από το δείγμα. Τα σήματα αυτά λόγω της διαφορετικής απορρόφησής τους από το δείγμα, προέρχονται από διαφορετικό όγκο του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια επειδή έχουν μικρή ενέργεια απορροφώνται εύκολα και άρα προέρχονται μόνο από ένα στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, λόγω της μεγαλύτερης ενέργειάς τους, προέρχονται από μεγαλύτερο όγκο και τέλος οι ακτίνες X, λόγω της μικρής τους απορρόφησης, από ακόμα μεγαλύτερο όγκο, όπως φαίνεται παρακάτω. [17]

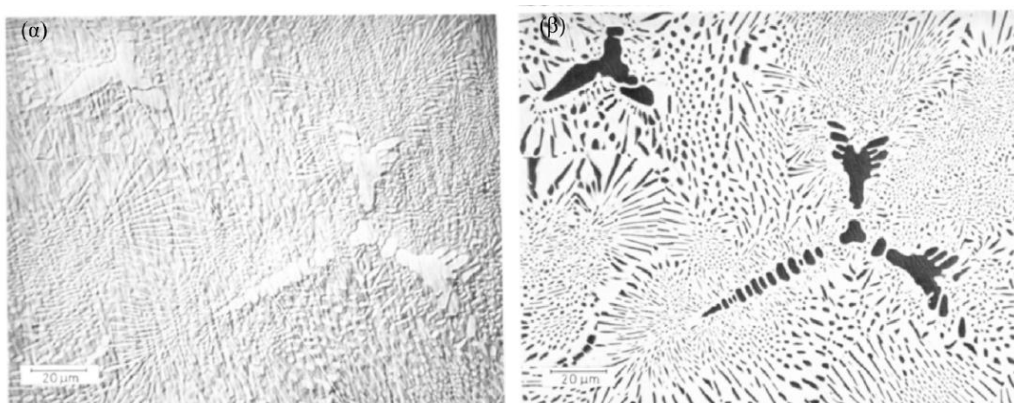


Όγκος αλληλεπίδρασης και περιοχές ανίχνευσης δευτερογενών e^- , οπισθοσκεδαζομένων e^- και ακτίνων X.

Θα εξετάσουμε τέλος, τι πληροφορίες παίρνουμε από τα διαφορετικά σήματα που χρησιμοποιούμε συνήθως σε ένα SEM. Λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος (κλίση επιφάνειας), τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μια εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές, ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, όπως είδαμε, προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και εξαρτώνται από το Z του υλικού. Κατά συνέπεια, μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού, όπως φαίνεται παρακάτω.

Τέλος, χρησιμοποιώντας το σήμα από τον ανιχνευτή ακτίνων X, είναι δυνατό είτε να προσδιορίσουμε την χημική σύσταση του απεικονιζόμενου δείγματος, είτε να χαρτογραφήσουμε την κατανομή των στοιχείων από τα οποία αποτελείται. [17]



Εικόνα δευτερογενών (α) και οπισθοσκεδαζόμενων (β) ηλεκτρονίων ενός δείγματος.

6.3 Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Η μέθοδος βασίζεται στην ακτινοβόληση του υλικού με ακτίνες X υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διάφορες γωνίες περίθλασης. Οι κορυφές εμφανίζονται στις γωνίες περίθλασης για τις οποίες παρουσιάζεται το φαινόμενο της «συμβολής με ενίσχυση» (constructive interference) μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με την σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν, με γνωστές κορυφές που είναι διαθέσιμες σε βιβλιοθήκες αναφοράς. Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με την μεγαλύτερη αναλογία. Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων, που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου.

Η ανάλυση με την περίθλαση ακτίνων X, δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Με την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει την στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας, όπως π.χ. η διαπίστωση ότι ένα υλικό αποτελείται από άνθρακα, δεν είναι ικανή για να συμπεράνει κάποιος ότι πρόκειται για γραφίτη ή διαμάντι ή ένα μίγμα τους. Η XRD ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue και βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda.$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d , που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ , γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης. [18]

6.3.1 Θεωρία της περίθλασης

Η περίθλαση είναι ένα φαινόμενο της διάδοσης των κυμάτων. Είναι μία από τις περιπτώσεις στις οποίες το φως εκτρέπεται από την ευθεία πορεία του. Όταν το φως διέρχεται μέσα από μία λεπτή σχισμή ή οπή, δεν εμφανίζεται ένα απλό φωτεινό αποτύπωμα σε μία οθόνη τοποθετημένη πίσω από την σχισμή που αντιστοιχεί στην εικόνα της οπής ή της σχισμής αλλά μία εικόνα που περιλαμβάνει φωτεινές και σκοτεινές περιοχές σε μία μεγάλη περιοχή γύρω από την θέση που θα έπρεπε να εμφανίζεται το φωτεινό αποτύπωμα. Επίσης, προϋπόθεση της σχισμής αυτής, είναι ότι πρέπει να είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με το μήκος κύματος του φωτός. Αντίστοιχο φαινόμενο εκτροπής του φωτός συμβαίνει όταν φως πέσει πάνω σε ένα ιδιαίτερα λεπτό αντικείμενο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της περίθλασης. Η περίθλαση επομένως είναι το φαινόμενο της διάχυσης των

κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά συναντάνε ένα εμπόδιο ή μία οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Η περίθλαση είναι αποτέλεσμα δύο κυματικών φαινομένων, της αρχής του Huygens και της συμβολής.

Όταν μια φωτεινή δέσμη προσπίπτει πάνω σε μία λεπτή σχισμή, τότε σύμφωνα με την αρχή του Huygens κάθε μέρος της σχισμής γίνεται με την σειρά του πηγή εκπομπής φωτεινών ακτίνων. Οι φωτεινές αυτές ακτίνες συμβάλλουν είτε καταστρεπτικά είτε ενισχυτικά ακολουθώντας τους κανόνες της ενισχυτικής και καταστρεπτικής συμβολής.

6.3.2 Θεωρία της περίθλασης ακτίνων X - Συνθήκη του Bragg

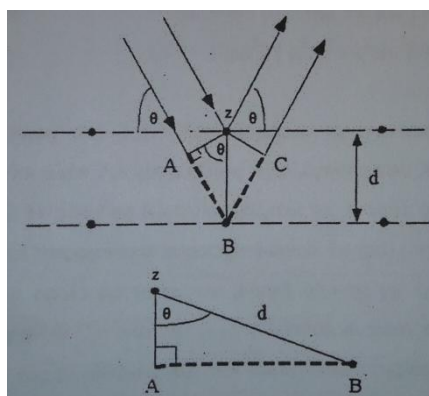
Διατυπώθηκε από τους βρετανούς φυσικούς W.H.Bragg και τον γιό του W.L.Bragg το 1913 και εξηγεί γιατί οι κρύσταλλοι φαίνεται να ανακλούν δέσμη ακτίνων X σε ορισμένες γωνίες πρόσπτωσης θ :

$$2d\sin\theta = n\lambda.$$

Όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων στον κρύσταλλο, λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X και n είναι ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές $0,1,2,..$ και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα. Η συνθήκη του Bragg μπορεί να αποδειχθεί με τη βοήθεια του παρακάτω σχήματος. Οι ακτίνες της προσπίπτουσας δέσμης είναι παράλληλες και σε φάση μεταξύ τους. Ας υποθεθεί ότι μια ακτίνα προσπίπτει υπό γωνία θ πάνω στο άτομο z , ενώ η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει την πορεία της μέχρι να συναντήσει το επόμενο επίπεδο και να σκεδαστεί από το άτομο B . Η δεύτερη δέσμη πρέπει να ταξιδέψει μια επιπλέον απόσταση $AB+BC$ αν οι δύο δέσμες πρέπει να συνεχίσουν να είναι παράλληλες. Η επιπλέον αυτή απόσταση όμως πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο n του μήκους κύματος λ , ώστε οι φάσεις των δύο ακτίνων να είναι ίδιες: $n\lambda=AB+BC$. Αν d είναι η υποτείνουσα του τριγώνου ABz έχουμε:

$$AB=d\sin\theta. \text{ Όμως } AB=BC \text{ οπότε: } n\lambda=2AB=2d\sin\theta.$$

Η συνθήκη του Bragg είναι χρήσιμη, γιατί προβλέπει τις γωνίες εκείνες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, στις οποίες θα συμβεί ενισχυτική συμβολή. Λόγω ύπαρξης της ίδιας φάσης σε όλες τις ακτίνες, η ένταση της δέσμης περίθλασης μεγιστοποιείται. Οι γωνίες αυτές εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή d και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λ . [18]



Γεωμετρική απόδειξη της συνθήκης του Bragg.

Οι ακτίνες X που ήταν σε φάση πριν από την ανάκλαση, δεν θα είναι οπωσδήποτε σε φάση μετά την ανάκλαση και η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας θα είναι σχεδόν μηδενική. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας θα είναι διαφορετική του μηδενός, μόνον όταν η διαφορά της απόστασης, $AB+BC$ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ , όπως είδαμε παραπάνω. Μόνο για γωνία πρόσπτωσης θ που ικανοποιεί την συνθήκη του Bragg, εμφανίζονται οι ακτίνες X σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, ενώ σε κάθε άλλη γωνία θ , η συμβολή είναι καταστρεπτική. [18]

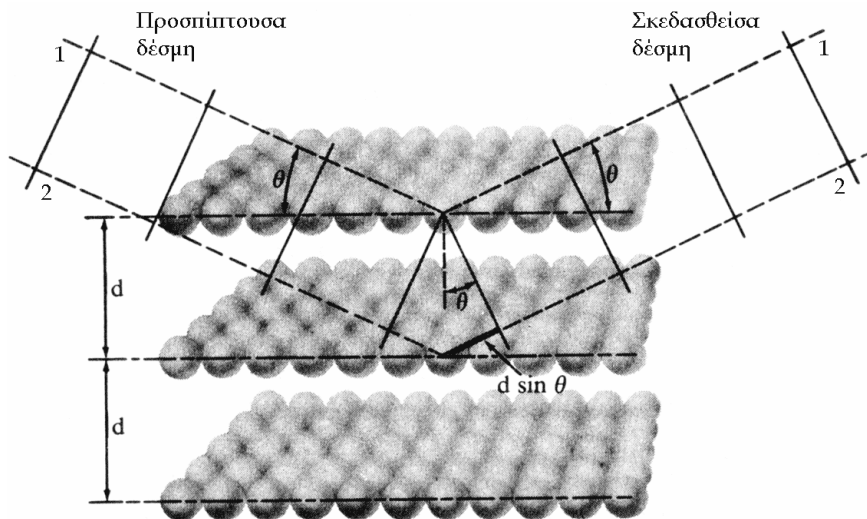
Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για την ισχύ του νόμου του Bragg είναι: Τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα, χωρίς να υπάρχουν αταξίες δομής, (δηλαδή η μέθοδος αυτή περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων) και κυρίως οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων d , πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Δηλαδή η περίθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή, επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών κελιών των κρυστάλλων. Βλέπουμε πως οι αποστάσεις d μεταξύ των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου του υλικού, παίζουν το ρόλο της λεπτής σχισμής που απαιτείται στην παρατήρηση του συμβατικού-οπτικού φαινομένου της περίθλασης. Δηλαδή το ιδιαίτερα λεπτό αντικείμενο που είναι απαραίτητο για την εκτροπή του φωτός και την παρατήρηση του φαινομένου της περίθλασης, είναι τα ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου.

Συνεπώς όταν τα άτομα ενός υλικού έχουν περιοδική διάταξη, δηλαδή έχουμε να κάνουμε με κρυσταλλικό υλικό και επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατομικών επιπέδων του κρυστάλλου, τότε έχουμε εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων X.

Ανακεφαλαιώνοντας, οι ακτίνες X σκεδάζονται από τα άτομα A και B δύο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων και αυτό οδηγεί στην εκδήλωση του φαινομένου της περίθλασης. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από τα δύο αυτά άτομα, η οποία έχει υποστεί περίθλαση, είναι σε συμφωνία φάσης, τότε η συμβολή είναι ενισχυτική, ενώ όταν είναι ασύμφωνη, είναι καταστρεπτική. Για να έχουμε συμφωνία φάσης θα πρέπει οι δύο διαδρομές της περιθλώμενης ακτινοβολίας, να διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, δηλαδή να ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg: $2d\sin\theta = n\lambda$.

Έχουμε δηλαδή την πραγματοποίηση δύο γεγονότων, το πρώτο είναι η εκδήλωση του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων X κατά την σκέδασή τους στα ατομικά επίπεδα των κρυστάλλων και το δεύτερο είναι η ικανοποίηση της συνθήκης του Bragg μόνο από συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης, που δίνουν τη διαφορά μεταξύ των διαδρομών της περιθλώμενης ακτινοβολίας από τα διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα, ως ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ και συνεπώς πετυχαίνοντας έτσι ενισχυτική συμβολή.

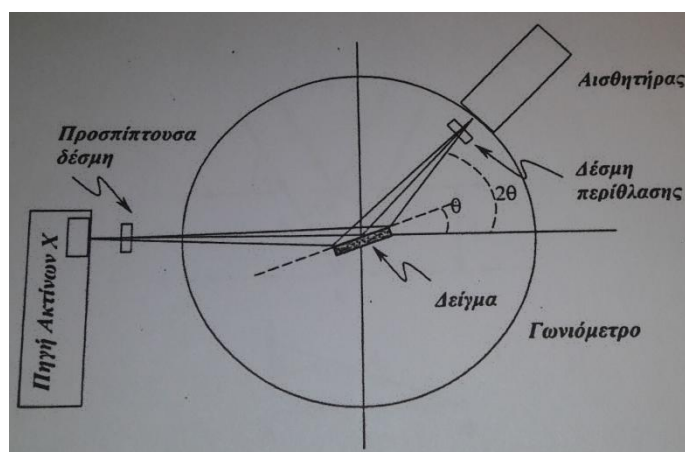


Σκέδαση από τα άτομα ενός στερεού και εκδήλωση φαινομένων περίθλασης.

Περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X από παράλληλα στρώματα ατόμων, λαμβάνει χώρα όταν η διαφορά της απόστασης που διανύουν οι συμφασικές ακτίνες 1 και 2, οι οποίες σκεδάζονται από διαφορετικά παράλληλα επίπεδα, είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Τότε η σκεδασθείσα δέσμη έχει μέγιστη ένταση, ως αποτέλεσμα εποικοδομητικής συμβολής. Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων hkl με διαχωριστική απόσταση d, που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία θ , θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν: $2d\sin\theta = n\lambda$.

Με την σχέση αυτή εκφράζεται ότι η «διαφορά πορείας» ($2d\sin\theta$) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα hkl πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) της ακτινοβολίας.

6.3.3 Οργανολογία περίθλασης ακτίνων X



Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων X.

Η πηγή των ακτίνων X, είναι ένας σωλήνας ακτίνων X, (συνήθως γίνεται χρήση λυχνίας Cu). Αφού αφαιρεθεί ο αέρας από το εσωτερικό του διοχετεύεται στα άκρα του ηλεκτρικό ρεύμα υψηλής τάσης. Σαν κάθοδος χρησιμοποιείται σπείρωμα

μετάλλου με υψηλό σημείο τήξης, π.χ. βολφράμιο, που μπορεί να πυρακτωθεί μέχρι τους 2100°C χωρίς να λιώσει. Η άνοδος αποτελείται από ένα μέταλλο, π.χ. χαλκό, που έχει στο κέντρο του ενσωματωμένο ένα δεύτερο μέταλλο, π.χ. χρώμιο, μολυβδαίνιο, ανάλογα με τον τύπο ακτινοβολίας X που θέλουμε να παράγουμε. Το δεύτερο αυτό μέταλλο της ανόδου είναι σε τέτοια θέση, ώστε να δέχεται το βομβαρδισμό όλων των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την κάθοδο και γι αυτό λέγεται αντικάθοδος. Η πρόσκρουση της δέσμης αυτής των ηλεκτρονίων πάνω στην αντικάθοδο προκαλεί τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου των ατόμων του μετάλλου της αντικαθόδου από τον εσωτερικό φλοιό ενέργειας του ατόμου, σ' έναν εξωτερικό φλοιό ενέργειας του ατόμου. Στη νέα αυτή ενεργειακή κατάσταση το άτομο είναι ασταθές. Όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπέσει από έναν εξωτερικό φλοιό ενέργειας στην άδεια θέση του εσωτερικού φλοιού ενέργειας, η ηλεκτρονική ενέργεια του ατόμου θα πέσει σε χαμηλότερη στάθμη ενέργειας, εκπέμποντας τη διαφορά αυτή με μορφή φωτονίων, τα οποία αποτελούν τις ακτίνες X.

Με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα, προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία ($\text{CuK}_\alpha=1.54\text{\AA}$), η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης πριν πέσει στο δείγμα. Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή και ομοιογενή σκόνη και ο υποδοχέας του δείγματος περιστρέφεται με γωνία θ , με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Έτσι, όταν η δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων.

Η περιθλώμενη ακτινοβολία, μετά την ευθυγράμμισή της, πέφτει πάνω στον ανιχνευτή-αισθητήρα, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ . Ο ανιχνευτής είναι συνήθως ένας μετρητής σπινθηρισμού. Οι ακτίνες X απορροφώνται από κρύσταλλο, ο οποίος στη συνέχεια εκπέμπει φωτόνια στο ορατό φάσμα τα οποία και ανιχνεύονται από φωτοπολλαπλασιαστή. [18]

Κατά την προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων και η επίπεδη επιφάνεια του δείγματος, έτσι ώστε τα ακτινογραφήματα που λαμβάνονται να μην παρουσιάζουν μετατόπιση κορυφών. Η τεταγμένη του ακτινογραφήματος, αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο και η τετμημένη την γωνία 2θ του γωνιομέτρου. Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση των XRD διαγραμμάτων, γίνεται με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών και προγραμμάτων του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές, με αποθηκευμένα πρότυπα φάσματα κόνεων σε βιβλιοθήκες αναφοράς. Παρατηρώντας τις γωνίες στις οποίες εμφανίζεται μέγιστο και με χρήση των λογισμικών και της βάσης δεδομένων που αποτελείται από διαγράμματα περίθλασης κρυσταλλικών φάσεων, είναι δυνατή η ανάλυση φάσεων σε άγνωστο δείγμα. Μια άλλη δόκιμη μέθοδος αξιολόγησης των XRD διαγραμμάτων, είναι η μέθοδος Rietveld. Η μέθοδος Rietveld κάνει ταυτόχρονη προσαρμογή μεταξύ του υπολογισμένου θεωρητικά και του πειραματικά παρατηρούμενου διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X ενός δείγματος το οποίο βρίσκεται σε μορφή σκόνης, με τη μέθοδο βελτιστοποίησης ελαχίστων τετραγώνων. Το υπολογιζόμενο θεωρητικά

διάγραμμα βασίζεται σε ένα μοντέλο για την κρυσταλλική δομή, την οπτική της περίθλασης και των παραγόντων της πειραματικής συσκευής. Έτσι σε κρύσταλλο γνωστής δομής με γνωστές διαστάσεις πλέγματος, μπορούμε να προβλέψουμε την ύπαρξη εποικοδομητικής συμβολής της δέσμης στην ακόλουθη γωνία. [18]

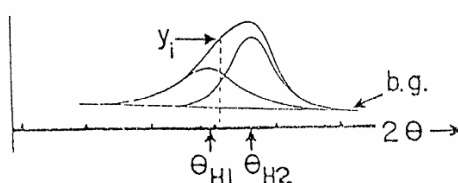
Έστω ότι έχουμε ένα πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X, έχουμε βρει από ποιες κρυσταλλικές φάσεις αποτελείται το δείγμα μας και γνωρίζουμε ένα θεωρητικό μοντέλο που περιγράφει την κρυσταλλική δομή του δείγματος. Με τη μέθοδο Rietveld μπορούμε να κάνουμε προσαρμογή της κρυσταλλικής δομής με ελαχιστοποίηση των σταθμισμένων τετραγωνικών διαφορών μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικά υπολογισμένων διαγραμμάτων περίθλασης.

6.3.4 Αρχή της μεθόδου Rietveld

Η κύρια δυσκολία που εμφανίζεται κατά τη μελέτη πολυκρυσταλλικών κεραμικών υλικών με την περιθλασιμετρία ακτίνων X, είναι η αλληλοεπικάλυψη (overlapping) ανακλάσεων με όμοιο d και διαφορετικά (hkl) , που σημαίνει αλληλοεπικάλυψη περισσοτέρων ανακλάσεων στην ίδια θέση γωνίας 2θ στο ακτινοδιάγραμμα. Η κατάσταση αυτή χειροτερεύει με αύξηση των σταθερών πλέγματος και φθίνουσα συμμετρία. Αυτό έχει σαν τελική συνέπεια τη δυσκολία προσδιορισμού των εντάσεων για κάθε ανάκλαση ή την πλήρη αδυναμία προσδιορισμού τους.

Για την επίλυση λοιπόν της κρυσταλλικής δομής πολυκρυσταλλικών υλικών και την αποφυγή του παραπάνω προβλήματος χρησιμοποιείται η μέθοδος Rietveld σε συνδυασμό με τα σύγχρονα περιθλασίμετρα που είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικούς υπολογιστές και προσφέρουν ακριβείς μετρήσεις. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η μέθοδος Rietveld δεν είναι μέθοδος άμεσης επίλυσης κρυσταλλικής δομής αλλά εκλέπτυνσης της.

Βασική αρχή της μεθόδου Rietveld είναι ότι κάθε σημείο μέτρησης ($\Delta 2\theta$) είναι μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Με αυτή την αρχή το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης ανακλάσεων λύνεται, και δεν αποτελεί ιδιαίτερη δυσκολία.



Η ένταση στο σημείο y_i αποτελείται από τη συμβολή των εντάσεων των ανακλάσεων στα σημεία θ_{H1} , θ_{H2} και το θόρυβο.

Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, για κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$), υπολογίζεται μια ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο ακτινοδιάγραμμα, με βάση ένα θεωρητικό μοντέλο δομής, ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικά μετρημένο ακτινοδιάγραμμα.

Σημαντική προϋπόθεση στη χρήση της μεθόδου, είναι ότι για την εκκίνηση της εκλέπτυνσης χρειάζεται πάντοτε ένα θεωρητικό μοντέλο δομής.

6.4 Μετρήσεις μαγνήτισης

Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος το οποίο παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των υπεραγωγών. Συνήθως παρίσταται γραφικά συναρτήσεως της θερμοκρασίας και έτσι επιτρέπει τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας του υλικού. Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι μια μέτρηση του μαγνητισμού που φέρει το υλικό και διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

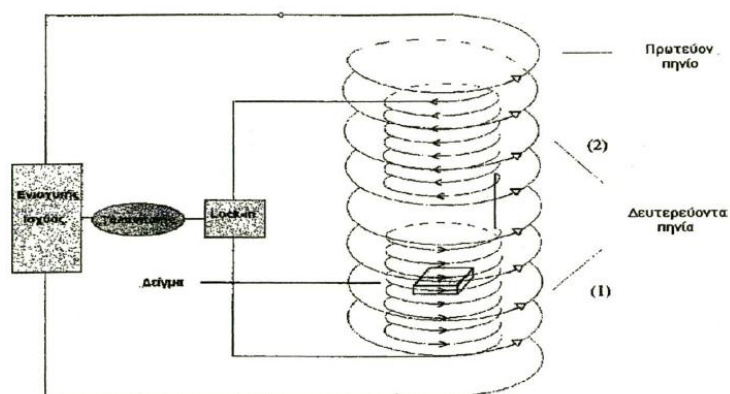
α) Στη μαγνητική επιδεκτικότητα AC η οποία μετράται σε πεδίο εναλλασσομένου ρεύματος, είναι μιγαδικός αριθμός και κατά τη διάρκεια της μετάβασης του υλικού από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση το πραγματικό της μέρος από μηδέν γίνεται ίσο με -1.

β) Στη μαγνητική επιδεκτικότητα DC η οποία αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της μαγνητικής ροπής του υλικού σε σχέση με τη θερμοκρασία και υπολογίζεται σε συνθήκες ψύξης με μη μηδενικό και μηδενικό εξωτερικό πεδίο.

Εκτός από τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι δυνατόν να προσδιοριστεί και ο βρόχος υστέρησης του υπεραγωγού, που δεν είναι τίποτα άλλο από τη μεταβολή της μαγνητικής ροπής σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι καμπύλες αυτές παρέχουν πληροφορίες για την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υλικού, η οποία υπολογίζεται με εφαρμογή του μοντέλου κρίσιμης κατάστασης του Bean που αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. [7]

6.4.1 Μετρήσεις εναλλασσόμενης AC μαγνητικής επιδεκτικότητας

Η τεχνική της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι μια επαγωγική μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στο χαρακτηρισμό των υπεραγωγών καθώς εμφανίζει το πλεονέκτημα ότι είναι μη καταστροφική, για την μέτρηση δεν απαιτείται τροποποίηση του δείγματος και δεν γίνεται καμία επέμβαση σε αυτό. Από την μέτρηση της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας μπορούν να εξαχθούν πολλών ειδών πληροφορίες, με πιο συνήθη την εύρεση της κρίσιμης θερμοκρασίας και του εύρους της. Η αρχή της μεθόδου είναι η ηλεκτρομαγνητική επαγωγή και για αυτό δεν απαιτείται δημιουργία επαφών στο δείγμα. [5]

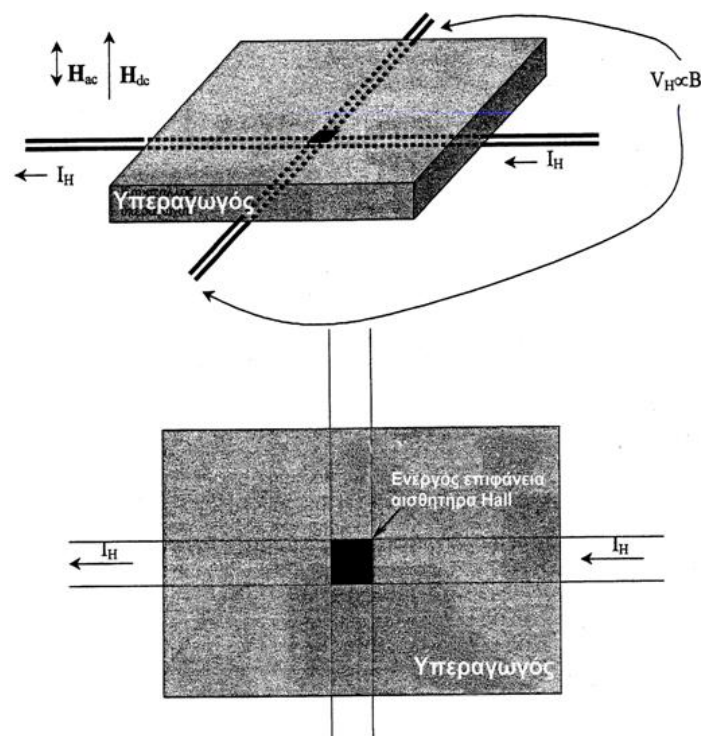


Διάταξη εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Ένα πρωτεύον πηνίο, παράγει εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, ενώ ένα ζεύγος δευτερευόντων πηνίων που βρίσκονται στο εσωτερικό του πρωτεύοντος, είναι συζευγμένα αντίθετα μεταξύ τους και χρησιμεύουν ως ανιχνευτές σήματος. Το δείγμα τοποθετείται σταθερά στο εσωτερικό του ενός από τα δευτερεύοντα πηνία. Ακολουθώντας τις μεταβολές του πρωτεύοντος πεδίου, η μαγνητική ροπή του δείγματος μεταβάλλεται περιοδικά με αποτέλεσμα την εμφάνιση επαγόμενης τάσης στο δευτερεύον πηνίο που το περιβάλλει. Στο πηνίο αυτό θα επάγεται επίσης τάση από τις μεταβολές του εναλλασσόμενου πρωτεύοντος πεδίου, όμως το συνολικό σήμα στα άκρα του ζεύγους των δευτερευόντων πηνίων είναι μηδέν, επειδή η φορά περιέλιξης αυτών είναι αντίθετη. Έτσι το σήμα που επάγεται στο ζεύγος των δευτερευόντων πηνίων είναι ανάλογο μόνο της μαγνητικής ροπής του δείγματος. Η μέτρηση γίνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας και το όλο σύστημα των πηνίων με το δείγμα βρίσκεται μέσα σε κρυοστάτη. [5]

6.4.2 Μετρήσεις AC μαγνητικής επιδεκτικότητας με χρήση της τεχνικής Hall

Η καρδιά της διάταξης των μετρήσεων είναι ένας αισθητήρας ημιαγωγού πάνω στον οποίο τοποθετείται το υπό μελέτη κομμάτι του υπεραγωγού. Οι διαστάσεις του υπό μελέτη υπεραγωγού πρέπει να είναι ικανά μεγαλύτερες από αυτές του αισθητήρα. Η λειτουργία της διάταξης που χρησιμοποιείται βασίζεται στο φαινόμενο Hall. Όταν ο υπεραγωγός βρίσκεται στην κατάσταση Meissner, δηλαδή πλήρους αποβολής του μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται, η μαγνητική επαγωγή στο εσωτερικό του είναι ίση με μηδέν και η τάση Hall που αναπτύσσεται στον αισθητήρα είναι επίσης μηδέν. Όταν το μαγνητικό πεδίο διεισδύει στο εσωτερικό του υπεραγωγού, δημιουργείται τάση Hall στον αισθητήρα. Σχηματικά η θέση του υπεραγωγού πάνω στον αισθητήρα παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχηματική παρουσίαση της θέσης του υπεραγωγού πάνω στον αισθητήρα Hall. Η τάση Hall που δημιουργείται είναι ανάλογη του B.

6.4.3 Μετρήσεις DC μαγνήτισης

Οι διαμαγνητικές μεταβάσεις θεωρούνται άμεση απόδειξη της υπεραγωγιμότητας. Ο διαχωρισμός μεταξύ αντιστρεπτής και μη αντιστρεπτής μαγνήτισης χρησιμοποιείται για την κατανόηση του «καρφώματος» στους υπεραγωγούς τύπου II μέσω του μοντέλου Bean.

6.4.3.1 Μαγνητομετρία ταλαντούμενου δείγματος (VSM)

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετείται ένας μηχανισμός ταλάντωσης στην κορυφή ενός κρυστάτη. Ο μηχανισμός αυτός μετακινεί το δείγμα σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, παράλληλα σε ένα σύστημα πηνίων και παράγεται επαγωγή στο πηνίο που περικλείει το δείγμα. Αυτή η επαγωγή είναι ανάλογη της μαγνήτισης του δείγματος. Το VSM βασίζεται στον νόμο του Faraday, όπου οι μεταβολές του μαγνητικού πεδίου δημιουργούν επαγωγή ανάλογη του ρυθμού μεταβολής της μαγνητικής ροής. Από την άποψη αυτή η VSM είναι παρόμοια με τη μέθοδο της εναλλασσόμενης μαγνητικής επιδεκτικότητας. Στην εναλλασσόμενη μαγνητική επιδεκτικότητα εφαρμόζεται κυμάτωση ενός μικρού πεδίου στο δείγμα και μετριέται η θωράκιση του δείγματος λόγω της κυμάτωσης. Στη VSM τεχνική, το δείγμα μετακινείται σε στατικό ομοιόμορφο πεδίο και μετριέται η αλλαγή του πεδίου εξαιτίας του δείγματος. Στην πρώτη περίπτωση, εφόσον εφαρμόζεται κυμάτωση πεδίου προσδιορίζεται η επιδεκτικότητα (η κλίση της μαγνήτισης σε συνάρτηση της καμπύλης του μαγνητικού πεδίου). Στην δεύτερη περίπτωση εφόσον προσδιορίζεται η αλλαγή του μαγνητικού πεδίου, η μέτρηση είναι άμεση σε σχέση με την μαγνήτιση. [5]

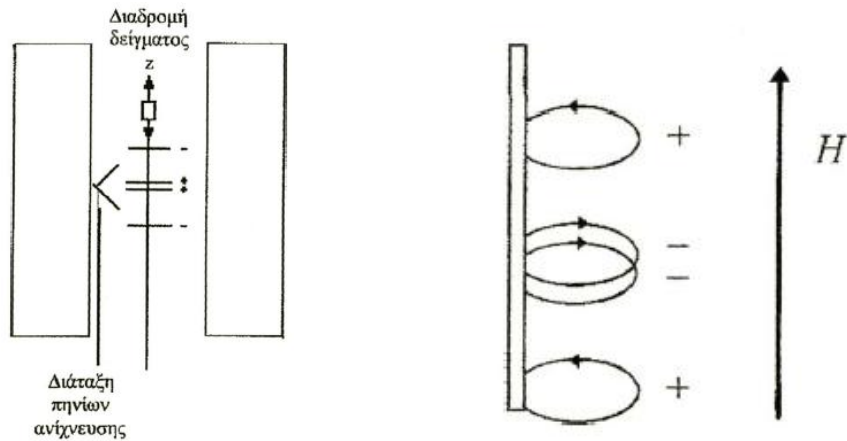
6.4.3.2 Μαγνητόμετρο υπεραγωγικής κβαντικής συμβολής – SQUID

Το SQUID είναι ένα όργανο με το οποίο μετράται η μαγνήτιση ενός υλικού όταν αυτό βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο.

Τα μαγνητόμετρα SQUID αποτελούνται συνήθως από έναν υπεραγωγίμο μαγνήτη από NbTi, δυνατότητας παραγωγής μαγνητικού πεδίου έντασης [-5.5, 5.5] Tesla, ενώ παράλληλα μπορεί να ρυθμιστεί η θερμοκρασία του δείγματος μεταξύ των θερμοκρασιών [1.9,400] Kelvin, μέσω συστήματος κατανάλωσης υγρού ηλίου. Διαθέτουν επίσης αυτόματο σύστημα χειρισμού του δείγματος κατά τον άξονα z, με σκοπό το κεντράρισμα του δείγματος.

Το ανιχνευτικό σύστημα της μαγνητικής ροπής αποτελείται από τέσσερα πηνία μίας σπείρας, τοποθετημένα σταθερά στο κέντρο του υπεραγωγίμου μαγνήτη. Οι δύο κεντρικοί βρόχοι έχουν φορά περιέλιξης αντίθετη από ότι οι δύο ακραίοι, έτσι η επαγόμενη τάση στα άκρα του όλου συστήματος από το εξωτερικό ομογενές πεδίο του υπεραγωγίμου μαγνήτη είναι μηδέν και συνεπώς το σύστημα ανίχνευσης της μαγνητικής ροπής δεν απαιτεί μαγνητική θωράκιση. [5]

Το δείγμα τοποθετείται σε μία ράβδο που εισέρχεται στο εσωτερικό των πηνίων ανίχνευσης και η μαγνητική ροπή μετράται καθώς το δείγμα κινείται διαμέσου των πηνίων ανίχνευσης.



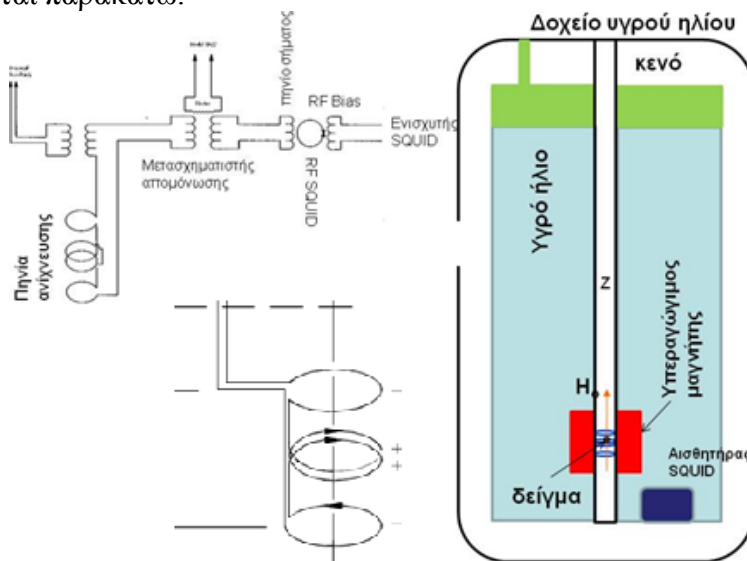
Μαγνητόμετρο SQUID και διάταξη πηνίων ανίχνευσης, σε διάταξη δευτέρας παραγωγού.

Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο μεταξύ των τεσσάρων πηνίων ανίχνευσης. Η διάταξη των τεσσάρων πηνίων έχει ως αποτέλεσμα το παραγόμενο ρεύμα I να είναι ανάλογο της μαγνήτισης M ως:

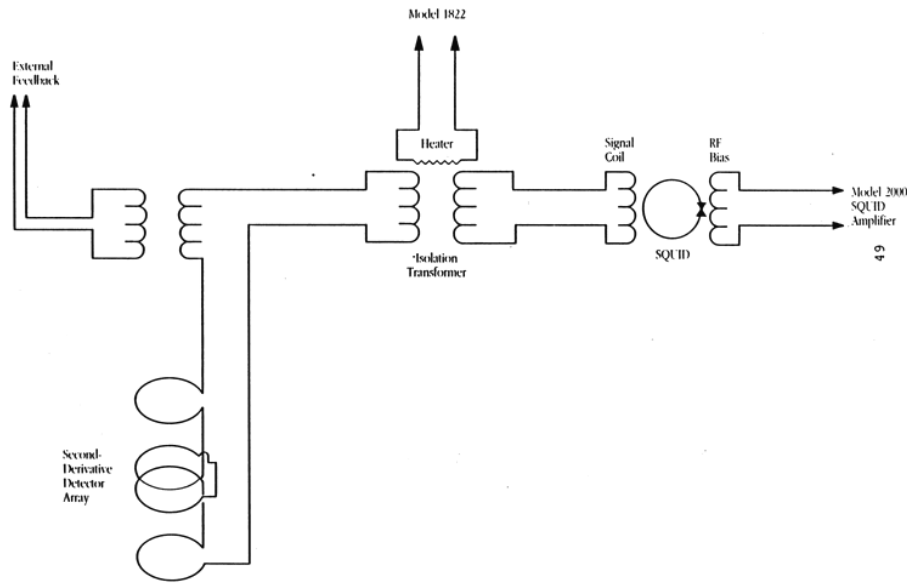
$$I \propto \frac{\partial^2 B}{\partial z^2}$$

Δηλαδή δεν επηρεάζουν τις μετρήσεις τα σταθερά και γραμμικώς μεταβαλλόμενα εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία.

Το σημαντικότερο τμήμα του μαγνητομέτρου, είναι το σύστημα του αισθητήρα SQUID, το οποίο αποτελείται από τον ενισχυτή SQUID, τα πηνία ανίχνευσης από Nb και τα ηλεκτρονικά ελέγχου. Όλα αυτά τα τμήματα, όπως και ο μαγνήτης, τοποθετούνται μέσα στο δοχείο του υγρού ηλίου και βρίσκονται μόνιμα σε θερμοκρασία των 4.2K, αφού είναι κατασκευασμένα από υπεραγωγούς χαμηλών θερμοκρασιών. Ο αισθητήρας SQUID μετατρέπει τη μετρούμενη μαγνητική ροή σε ηλεκτρική τάση. Χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στο συγκεκριμένο μαγνητόμετρο, ο αισθητήρας είναι τύπου RF-SQUID. Συνοδεύεται από τα πηνία ανίχνευσης, το κύκλωμα μείωσης του σήματος και το κύκλωμα συντονισμού όπως φαίνεται παρακάτω.



Σχηματικό διάγραμμα εξαρτημάτων μαγνητομέτρου SQUID.



Σχηματικό διάγραμμα των σημαντικότερων εξαρτημάτων ενός μαγνητόμετρου SQUID. (α) το πηνίο ανίχνευσης σε διάταξη δευτέρας παραγωγού, (β) το πηνίο σήματος και (γ) τον αισθητήρα SQUID.

Ο αισθητήρας RF-SQUID είναι ένας υπεραγώγιμος δακτύλιος με μια ασθενή επαφή Josephson, η οποία καταλαμβάνει ένα τμήμα του δακτυλίου με μέγεθος της τάξης του μήκους συσχέτισης του υπεραγωγού, ώστε οι υπεραγώγιμες ιδιότητές του να είναι υποβαθμισμένες. Βάση του φαινομένου Josephson, το υπερρεύμα που διαρρέει τον δακτύλιο με την ασθενή επαφή, μπορεί να διαμορφωθεί με τη μαγνητική ροή που διαρρέει την επιφάνεια του δακτυλίου. Η μεταβολή του υπερρεύματος συναρτήσκει της εξωτερικής μαγνητικής ροής, εμφανίζει ομοιότητες με την εικόνα συμβολής με περίοδο μεγίστων, το κβάντο μαγνητικής ροής $\Phi_0 = 2.0 \times 10^{-7} \text{ Gauss cm}^2$. Αυτό το γεγονός έχει σαν συνέπεια, αν το μέγεθος του δακτυλίου είναι αρκούντως μικρό, της τάξης του $A=1 \text{ mm}^2$, να μπορούμε να ανιχνεύσουμε εξαιρετικά μικρές αλλαγές της μαγνητικής επαγωγής, της τάξης του:

$$B = 0.1 \frac{\Phi_0}{A} \sim 10^{-6} \text{ G} \sim 0.1 \text{ nT}$$

Ο αισθητήρας SQUID, δεν βρίσκεται σε άμεση επαφή με το δείγμα, καθώς οι μετρήσεις γίνονται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Το μαγνητικό σήμα φθάνει στον αισθητήρα μέσω του κυκλώματος ανίχνευσης, όπως φαίνεται παραπάνω. Η μαγνητική ροή που προέρχεται από το μαγνητισμένο δείγμα, ανιχνεύεται από 4 σπείρες τυλιγμένες σε διάταξη δευτέρας παραγωγού, όπως φάνηκε παραπάνω. Το κύκλωμα ανίχνευσης απαρτίζεται από αυτές τις σπείρες, τα πηνία ανατροφοδότησης και τον μετασχηματιστή απομόνωσης. Το κύκλωμα ανατροφοδότησης, βοηθάει στη μέγιστη δυνατή σταθερότητα στην απόκριση του αισθητήρα SQUID. Ο μετασχηματιστής απομόνωσης χρησιμεύει για τη μείωση του θορύβου και μαζί με την αντίσταση θέρμανσης μειώνει το σήμα, ώστε να αποφεύγεται υπερφόρτωση του αισθητήρα SQUID. Πρακτικά η δυνατότητα μέτρησης είναι μεταξύ $[10^{-6}, 500] \text{ emu}$.

Το κύκλωμα των πηνίων ανίχνευσης, είναι υλοποιημένο με υπεραγώγιμα καλώδια. Στην κατάσταση Meissner, το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό των υπεραγωγών είναι μηδέν. Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, η μαγνητική ροή πρέπει να παραμένει σταθερή. Πράγματι:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \Rightarrow \int (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot d\mathbf{a} &= -\int \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \cdot d\mathbf{a} \\ \Rightarrow \oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} &= -\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a} \\ &\Rightarrow \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0\end{aligned}$$

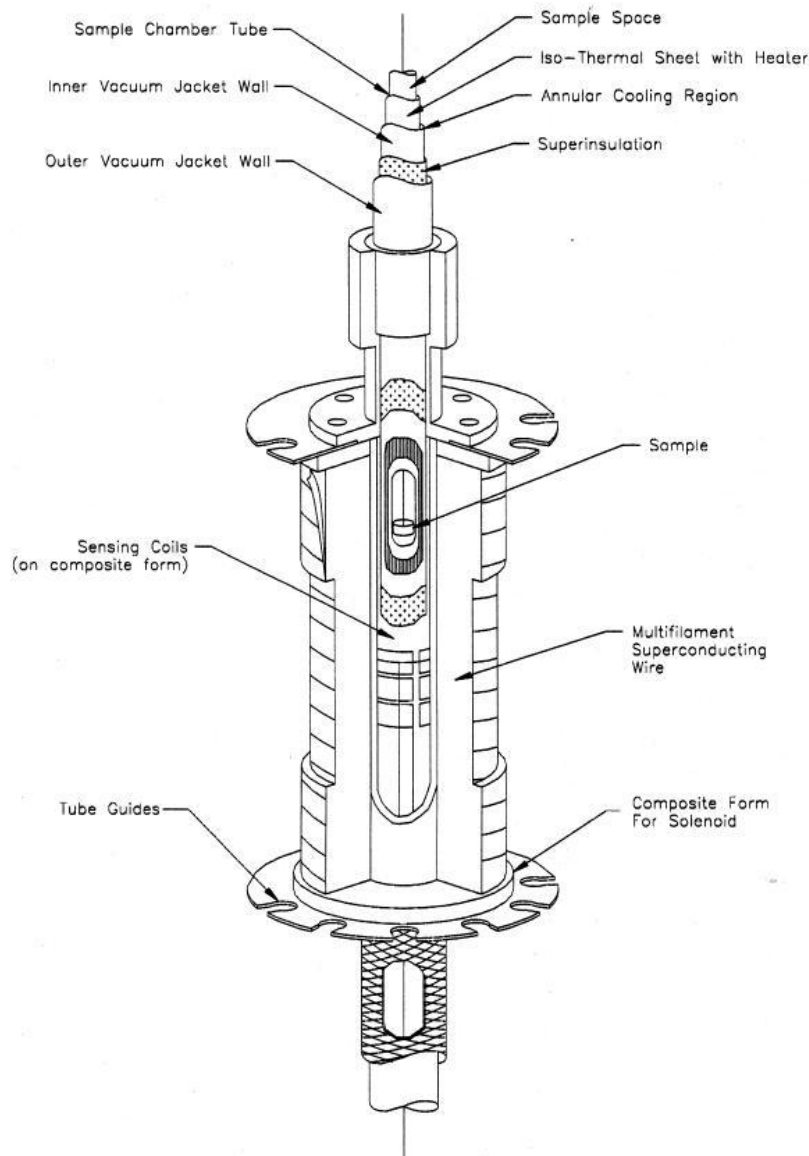
Στη δεύτερη σχέση, το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα λαμβάνεται στο εσωτερικό του υπεραγώγιμου καλωδίου, έτσι ώστε το ηλεκτρικό πεδίο να είναι μηδέν. Έχουμε λάβει υπόψη ότι ο βρόχος παραμένει ακίνητος και μόνο η μαγνητική επαγωγή μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. Η μαγνητική επαγωγή προέρχεται από δείγμα, το οποίο θεωρούμε ως ένα σημειακό μαγνητικό δίπολο που κινείται με σταθερή ταχύτητα κατά μήκος του άξονα συμμετρίας των πηνίων ανίχνευσης. Άρα κάθε μεταβολή της μαγνητικής επαγωγής που διέρχεται μέσα από τον υπεραγώγιμο βρόχο, θα επάγει ρεύμα τέτοιας φοράς, ώστε η συνολική μαγνητική ροή που περνά από τα πηνία ανίχνευσης, να παραμένει σταθερή (Νόμος του Lenz). Η μαγνητική ροή βρόχου ρεύματος I και αυτεπαγωγής L σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο \mathbf{B}_{ext} , δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = LI + \int \mathbf{B}_{ext} \cdot d\mathbf{a} = const$$

Άρα σύμφωνα με όσα αναφέραμε, αν φέρουμε ένα μαγνητικό δίπολο από το άπειρο, κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του υπεραγώγιμου βρόχου, ο οποίος δεν διαρρέεται από ρεύμα, το ρεύμα που θα επαχθεί, για να μη μεταβληθεί η μαγνητική ροή, θα ισούται με:

$$I = -\frac{1}{L} \int \mathbf{B}_{ext} \cdot d\mathbf{a}$$

Το παραπάνω ρεύμα μεταφέρεται μέσω του μετασχηματιστή απομόνωσης σε ένα υπεραγώγιμο πηνίο (πηνίο σήματος), το οποίο δημιουργεί μαγνητικό πεδίο ανάλογο της μαγνητικής ροπής του δείγματος. Αυτό το πεδίο εφαρμόζεται στο βρόχο με την επαφή RF-Josephson και αντιλαμβάνεται ο αισθητήρας SQUID, ο οποίος παράγει στην έξοδό του ηλεκτρική τάση ανάλογη της μαγνητικής ροής των πηνίων ανίχνευσης. Όμως η μαγνητική ροή είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής του δείγματος, άρα τελικά έχουμε ότι η τάση που προκύπτει, είναι ανάλογη της μαγνητικής ροπής του δείγματος.



Προοπτική τομή του υπεραγώγιμου μαγνήτη, των πηνίων ανίχνευσης και των σωληνώσεων για τη μεταβολή της θερμοκρασίας του μαγνητομέτρου SQUID.

6.4.3.2.1 Βρόχος υστέρησης – υπολογισμός κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c

Η τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c υπολογίζεται μέσω των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας του προς μέτρηση δείγματος όταν σε αυτό επιδρούν μαγνητικά πεδία των οποίων μεταβάλλεται η ένταση για σταθερή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο σχηματίζουν έναν βρόχο υστέρησης. Παρακάτω φαίνεται ένα παράδειγμα μέτρησης βρόχου υστέρησης ενός δείγματος, στους 10°K .

Για τη μέτρηση του βρόχου υστέρησης σε μία θερμοκρασία, το δείγμα ψύχεται στη θερμοκρασία αυτή απουσία πεδίου. Ακολούθως το πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στην επιφάνεια του, αυξανόμενο κατά βήματα και σε κάθε βήμα καταγράφεται η μαγνητική ροπή.

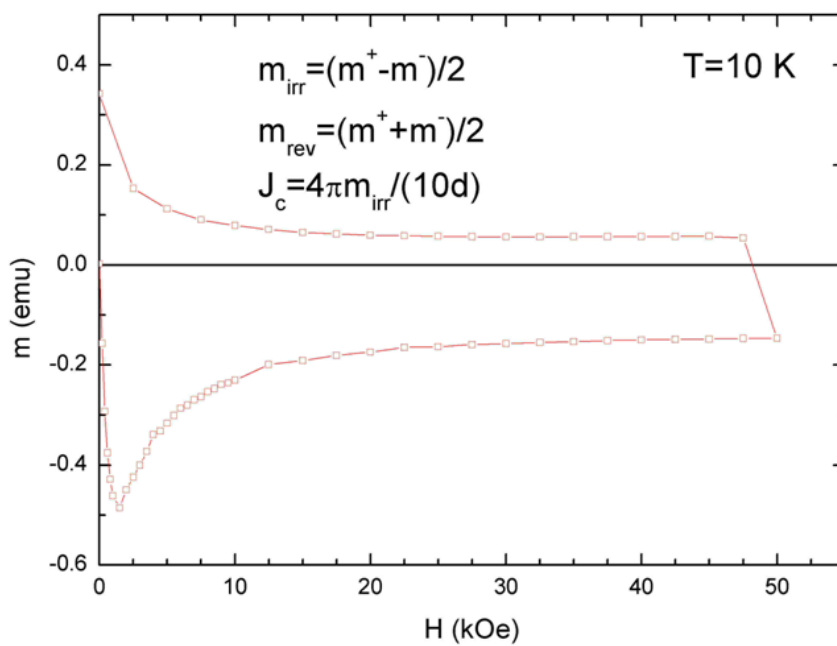
Λαμβάνοντας σημεία από το βρόχο αυτό και εφαρμόζοντας τους παρακάτω τύπους, μπορούμε να υπολογίσουμε έμμεσα την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υπεραγωγού.

$$m_{irr} = (m^+ - m^-) / 2$$

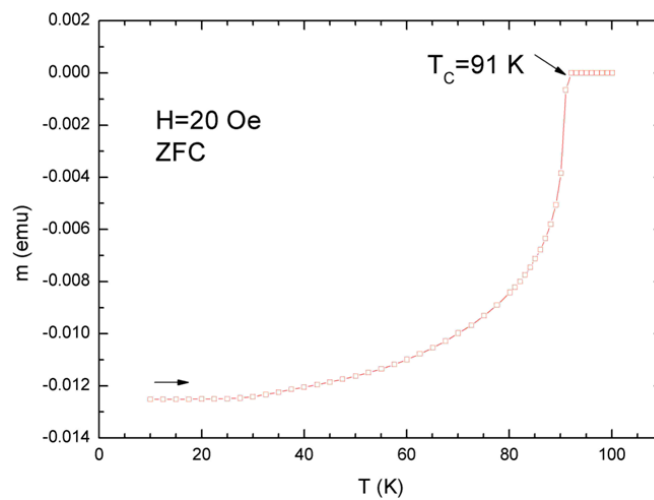
$$J_c = 4\pi m_{irr} / (10d)$$

Όπου: m^+ είναι σημείο του ανερχόμενου τμήματος του βρόχου, m^- είναι σημείο του κατερχόμενου τμήματος του βρόχου και d είναι η διάμετρος του δειγματοφορέα.

Οι παραπάνω σχέσεις αποτελούν το μαθηματικό μοντέλο του Bean.



Βρόχος Υστέρησης - Μαγνητική Υστέρηση Υπεραγωγών τύπου II.



Διάγραμμα μαγνητικής ροπής σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

6.5 Μέτρηση μεταφοράς ηλεκτρισμού

6.5.1 Διάταξη μέτρησης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης

Η διάταξη μέτρησης της ειδικής αντίστασης, περιλαμβάνει τον ακόλουθο εξοπλισμό:

-Πηγή συνεχούς ρεύματος (τροφοδοτικό), το μοντέλο 224 Programmable Current Source της Keithley U.K. Ένταση ρεύματος από $-101.00 \cdot 10^{-3}$ A έως $+101.00 \cdot 10^{-3}$ A.

-Ψηφιακό πολύμετρο, με υποδοχή για θερμοστοιχείο, το μοντέλο 2000 Multimeter της Keithley U.K.

-Δειγματοφορέα με ενσωματωμένο θερμοστοιχείο Ροδίου (Rh), το μοντέλο SRH 9 (Sample Rod) μαζί με το θερμοστοιχείο TSRW (Temperature Sensor) της Oxford Instrumens U. K.

-Καλώδια σύνδεσης (χαμηλού θορύβου) του δειγματοφορέα με το πολύμετρο και την πηγή συνεχούς ρεύματος, το μοντέλο RG147 (50 Ohm), που καταλήγουν σε επίχρυσα βύσματα (χαμηλού θορύβου), το μοντέλο RS 456-289 της RS-Components.

-Υάλινο σωλήνα τύπου Pyrex με άνοιγμα υποδοχής λαστιχένιου σωληνάριου στο πλευρικό του τοίχωμα. Στο σωλήνα αυτό τοποθετείται ο δειγματοφορέας μαζί με το δείγμα, προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις του δείγματος κατά την διάρκεια της ψύξης. Οι διαστάσεις του σωλήνα είναι 45cm μήκος και 6cm διάμετρος.

-Δοχείο DEWAR, της Isotherm για την εισαγωγή υγρού αζώτου, ως ψυκτικού μέσου.

-Φιάλη αερίου ηλίου που χρησιμοποιείται για καλύτερη θερμική αγωγιμότητα, όταν ψύχεται το δείγμα που βρίσκεται μέσα στο γυάλινο σωλήνα απουσία αέρα (στο κενό).

-Το σύστημα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Ο σχεδιασμός της διάταξης βασίζεται στην απλή ιδέα ότι, εφόσον τα υπεραγωγία υλικά στις συνήθεις θερμοκρασίες παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, αν διοχετεύσουμε σε αυτά συνεχές ρεύμα σταθερής έντασης, τότε θα παρουσιαστεί σε αυτά διαφορά δυναμικού λόγω της ωμικής τους αντίστασης ($V = IR$). Αν όμως το δείγμα ψύχεται συνεχώς, τότε θα παρατηρείται μείωση της διαφοράς δυναμικού, λόγω μείωσης της αντίστασής του, μέχρι μια θερμοκρασία, όπου θα παρατηρηθεί απότομος μηδενισμός της τάσης, λόγω μηδενισμού της ωμικής του αντίστασης εξαιτίας του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας. Η θερμοκρασία αυτή είναι η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) του δείγματος. [5]

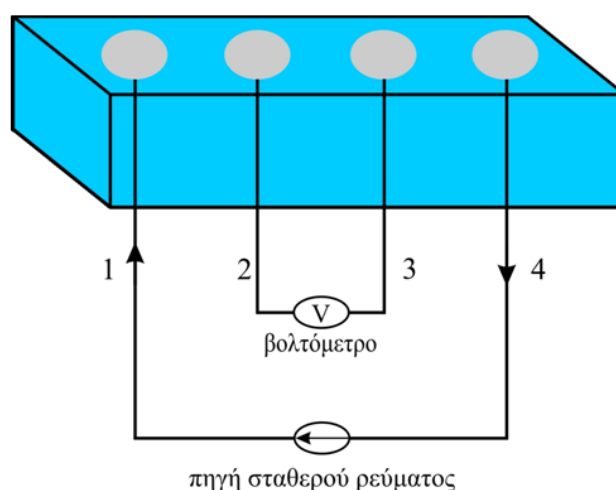
Βάσει του σχεδιασμού αυτού, γίνονται οι κατάλληλες συνδέσεις μεταξύ του δειγματοφορέα, της πηγής συνεχούς ρεύματος και του πολυμέτρου. Το δείγμα προσαρμόζεται στον δειγματοφορέα και εν συνεχεία συνδέεται με τις επαφές του δειγματοφορέα. Το σύστημα δειγματοφορέα-δείγματος εισάγεται σε δοχείο Dewar που περιέχει υγρό άζωτο. Διοχετεύεται στο δείγμα συνεχές ρεύμα σταθερής και μικρής έντασης και μέσω του πολυμέτρου, γίνεται ταυτόχρονη καταγραφή της τάσης στα άκρα του δείγματος καθώς και της θερμοκρασίας.

6.5.2 Μέθοδος των τεσσάρων σημείων (four points resistivity method)

Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω, καθώς ένας υπεραγωγός μεταπίπτει από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση, η αντίστασή του μηδενίζεται. Με την εφαρμογή σταθερού ρεύματος στα άκρα ενός ορθογωνικής διατομής δοκιμίου, τη μέτρηση της πτώσης τάσης που δημιουργείται και την εφαρμογή του νόμου του Ohm

$$R = \frac{V}{I}, \text{ καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της αντίστασης.}$$

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων και τον καθορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c , χρησιμοποιείται η μέθοδος των τεσσάρων σημείων (four point resistivity probe). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται πάνω σε ορθογωνικής διατομής δοκίμιο τέσσερις αγωγίμες επαφές. Οι επαφές αυτές πρέπει να ισαπέχουν. Το δοκίμιο τροφοδοτείται με σταθερό ρεύμα από τις επαφές 1 και 4 ενώ η πτώση τάσης μετρείται από τις επαφές 2 και 3.



Η μέθοδος των τεσσάρων σημείων.

Επειδή τα ρεύματα στις διατάξεις αυτές είναι μικρά, οι μετρήσεις τάσεως είναι επίσης εξαιρετικά μικρές. Αποτέλεσμα αυτού είναι ακόμα και ένα μικρό σφάλμα να καταστρέφει την ακρίβεια του συστήματος. Το σφάλμα που προέρχεται από τις θερμοτάσεις (λόγω της συνδεσμολογίας των καλωδίων και των επαφών) μπορεί να είναι μεγαλύτερο από την μετρούμενη τάση. Θόρυβος από ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία μπορεί να μειώσει την ευαισθησία του συστήματος. Η τυπική μέτρηση αντίστασης είναι από λίγα Ohm μέχρι μηδέν Ohm ιδανικά. Αυτή η μικρή αντίσταση, απαιτεί την σύνδεση των τεσσάρων σημείων (4 points dc resistivity). Οι θερμοτάσεις, εμφανίζονται όταν δημιουργηθεί θερμική διαφορά σε μια ένωση ανόμοιων υλικών. Στα περισσότερα συστήματα ειδικής αντίστασης χρησιμοποιούνται συνδέσεις χαλκού- χαλκού, ώστε να προστατεύεται το σύστημα από θερμοτάσεις. Ωστόσο οι συνδέσεις με το δείγμα είναι αναπόφευκτο να δημιουργήσουν μια θερμοκρασιακή διαφορά. [5]

Η επεξεργασία των δεδομένων, γίνεται με το λογισμικό της LABVIEW Full Development System with GPIB-USB-HS Card and Cables of 2m. Το εν λόγω λογισμικό, λαμβάνει δεδομένα απευθείας από διάφορα εργαστηριακά αναλυτικά όργανα, τα καταγράφει σε αρχεία στον υπολογιστή, τα παρουσιάζει σε διάφορα γραφήματα, κάνει στατιστική αξιολόγηση των δεδομένων, προσαρμογή καμπυλών και γενικά μαθηματική βελτιστοποίηση. Έχει σχεδιαστεί για την παραλαβή χρήσιμων πληροφοριών από κάθε ζεύγος μετρούμενων δεδομένων, όπως επίσης και για την ανάλυση μετρήσεων και σημάτων επεξεργασίας.

Η αξιοπιστία και ακρίβεια των μετρήσεων της διάταξης, πραγματοποιείται με σύγκριση των τιμών της κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c) που προκύπτουν με την συγκεκριμένη μέθοδο και των τιμών κρίσιμης θερμοκρασίας του ίδιου υλικού, που προκύπτουν με άλλες δόκιμες μεθόδους, όπως με τη χρήση του SQUID και την μέθοδο της ac μαγνητική επιδεκτικότητα.

6.5.3 Αρχή της μεθόδου – Διάταξη

Για την μέτρηση της αντίστασης των υπεραγώγιμων κόνεων, οι προς μέτρηση σκόνες συμπίεζονται σε δισκία διαμέτρου 1.3cm (κατά την διαδικασία της παρασκευής). Το δισκίο στην συνέχεια, μορφοποιείται σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου, έχοντας διαστάσεις περίπου 1.3cm x 3 mm. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται έτσι ώστε το δείγμα να έχει αρκετά μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με το πλάτος του και να είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτό. Οι διαστάσεις αυτές, εξασφαλίζουν την ομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται κατά την διοχέτευση ρεύματος στο δείγμα και οι μετρήσεις της τάσης ανταποκρίνονται σε όλη την έκταση του μετρούμενου δείγματος. Το δείγμα έχει την μορφή αγωγού και για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης χρησιμοποιείται η γνωστή σχέση:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

όπου R: η αντίσταση, ρ : η ειδική αντίσταση, l: το μήκος του ρευματοφόρου αγωγού και s: η διατομή του αγωγού.

Κατόπιν, το δείγμα προσαρμόζεται στον δειγματοφορέα και συνδέονται οι επαφές. Ο δειγματοφορέας εισάγεται στο γυάλινο σωλήνα Pyrex. Από το ειδικό άνοιγμα υποδοχής σωληνάριου στο πλευρικό τοίχωμα του σωλήνα διοχετεύεται αέριο ήλιο έως ότου αυτό αντικαταστήσει τον αέρα που υπάρχει μέσα στον σωλήνα. Στην συνέχεια ο σωλήνας βυθίζεται σταδιακά στο δοχείο Dewar που περιέχει υγρό άζωτο και είναι πλέον δυνατή η μέτρηση της ειδικής αντίστασης. Από την πηγή συνεχούς ρεύματος διοχετεύεται ρεύμα εντάσεως 10^{-3} A και μετράται η αντίστοιχη τάση με το πολύμετρο, ενώ συγχρόνως μετράται και η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το δείγμα. [5]

6.5.4 Αναλυτική διαδικασία

Κατά τις μετρήσεις με την διάταξη της ειδικής αντίστασης, το προς μέτρηση δείγμα που βρίσκεται σε συμπιεσμένη μορφή, προσαρμόζεται στον δειγματοφορέα της διάταξης. Στην συνέχεια, γίνονται οι κατάλληλες επαφές στο δείγμα με την πηγή συνεχούς ρεύματος και το πολύμετρο. Διοχετεύεται ρεύμα στο δείγμα και μετράται, μέσω του πολυμέτρου, η τάση του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Κατά την σύνδεση των επαφών, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή, ώστε οι χάλκινες επαφές του δειγματοφορέα να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, γιατί έτσι το κύκλωμα βραχυκυκλώνει. Επίσης, κάτω από το δείγμα τοποθετείται μήκα, ηλεκτρικό μονωτικό υλικό με πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα, έτσι ώστε να μην υπάρχουν τυχόν παρεμβολές από το ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό του δειγματοφορέα κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Ένα άλλο σημείο στο οποίο πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη σύνδεση του δείγματος με τις χάλκινες επαφές του δειγματοφορέα, είναι οι θόρυβοι που είναι πιθανόν να δημιουργηθούν λόγω της σύνδεσης διαφορετικών υλικών μεταξύ τους και κυρίως λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας των δειγμάτων και εξαιτίας των καλωδίων του συστήματος. Οι θόρυβοι από τα καλώδια έχουν εξασφαλιστεί να είναι ελάχιστοι, διότι τα καλώδια του συστήματος καθώς και οι συνδέσεις τους με το σύστημα (βύσματα), είναι χαμηλού θορύβου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Άρα, θόρυβοι κατά την μέτρηση μπορεί να προκύψουν από τη σύνδεση του δείγματος. Για τη μείωση των θορύβων αυτών, συνιστάται να λειαίνεται η επιφάνεια του δείγματος με λεπτό γυαλόχαρτο και στην συνέχεια να βιδώνονται οι χάλκινες συνδέσεις του δειγματοφορέα, ενώ μετράται συνέχεια με ένα απλό βολτόμετρο, η ωμική αντίσταση των επαφών, έτσι ώστε αυτή να είναι από μερικά Ohm μέχρι τρεις-τέσσερις δεκάδες Ohm. [5]



Πηγή συνεχούς ρεύματος και ψηφιακό πολύμετρο με υποδοχή για θερμοστοιχείο, της Keithley U.K. Θερμοστοιχείο Ροδίου (Rh) TSRW(Temperature Sensor), της Oxford Instrumens U. K.

Μετά την σύνδεση, είναι δυνατή η μέτρηση της ειδικής αντίστασης. Εφόσον όμως θα γίνεται καταγραφή της τάσης στα άκρα του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, θα πρέπει το σύστημα να είναι εφοδιασμένο με κάποιον ψυκτικό μηχανισμό. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με την εισαγωγή του δειγματοφορέα σε δοχείο Dewar, το οποίο περιέχει υγρό άζωτο. Η άμεση όμως εισαγωγή του δειγματοφορέα σε υγρό άζωτο, θα προκαλέσει φθορές στα καλώδια και στο υλικό του δειγματοφορέα, μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο ζωής του. Για την προστασία του δειγματοφορέα, το σύστημα δειγματοφορέας-δείγμα, εισάγεται σε γυάλινο σωλήνα Pyrex. Στο σωλήνα αυτό, διοχετεύεται αέριο ήλιο έως ότου αυτό αντικαταστήσει τον αέρα που υπάρχει μέσα στον σωλήνα. Στη συνέχεια, κλείνουμε τον σωλήνα, ώστε η διαφυγή του αερίου ηλίου να είναι αδύνατη. Η αντικατάσταση του αέρα από το ήλιο γίνεται προκειμένου να αποφευχθεί η υγραποίηση του αέρα, η οποία θα αλλοίωνε το δείγμα. Ο αέρας έχει θερμοκρασία υγραποίησης 90K, έναντι της θερμοκρασίας υγραποίησης 77K του αζώτου. Αντίθετα, το ήλιο έχει θερμοκρασία υγραποίησης 4 K, πολύ μικρότερη από αυτή του αζώτου, οπότε δεν τίθεται θέμα υγραποίησης του κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Επιπλέον, το αέριο ήλιο εξασφαλίζει και την θερμική αγωγιμότητα μέσα στον σωλήνα, κάτι που δεν θα ήταν δυνατόν με την επιβολή κενού μέσα στον σωλήνα, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αέρας.



Δοχείο DEWAR, της Isotherm για την εισαγωγή υγρού αζώτου, ως ψυκτικού μέσου.

Ο σωλήνας Pyrex με τον δειγματοφορέα εισάγεται στο δοχείο Dewar και είναι πλέον δυνατή η μέτρηση της ειδικής αντίστασης. Από την πηγή συνεχούς ρεύματος διοχετεύεται ρεύμα εντάσεως 10^{-3} A και μετράται η αντίστοιχη τάση με το πολύμετρο. Η τάση μετράται για τις διάφορες τιμές της θερμοκρασίας (η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή κατά την μέτρηση), από την θερμοκρασία δωματίου (298 K) μέχρι την θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η ψύξη του δείγματος καλό είναι να γίνεται σε πολύ αργούς ρυθμούς, διότι γρήγορη ψύξη θα είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία θερμοτάσεων στο δείγμα που παρεμβάλουν στη μέτρηση. Ο αργός ρυθμός ψύξης εξασφαλίζεται με την σταδιακή εισαγωγή του σωλήνα στο δοχείο Dewar.



Υάλινος σωλήνας τύπου Pyrex. Ο δειγματοφορέας της διάταξης μέτρησης ειδικής αντίστασης, πάνω στον οποίο προσαρμόζεται το προς μέτρηση δείγμα.



Διάταξη μέτρησης της ειδικής αντίστασης.

Κεφάλαιο 7^ο

Ανάλυση Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των κόνεων που παρήχθησαν με τις μεθόδους που αναλύθηκαν στο 5^ο κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκαν:

- Η διαφορική θερμική ανάλυση για τον προσδιορισμό της θερμικής συμπεριφοράς των πρώτων υλών.
- Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τον έλεγχο της καθαρότητας των παραγόμενων κόνεων και την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής τους δομής.
- Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για την μέτρηση του μέσου μεγέθους των κόκκων των παραγόμενων κόνεων.
- Η μέτρηση της dc μαγνήτισης του δείγματος με το μαγνητόμετρο SQUID, για την απόδειξη του υπεραγωγίμου χαρακτήρα των παραχθέντων κόνεων και εύρεση της κρίσιμης θερμοκρασίας μετάβασης τους T_c .
- Η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης των κόνεων με την διάταξη των τεσσάρων σημείων για την εύρεση της κρίσιμης θερμοκρασίας τους.

7.1 Μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA)

Τα αποτελέσματα από τη θερμική ανάλυση των πρώτων υλών των υπεραγωγίμων κόνεων, παρουσιάστηκαν αναλυτικά στο 5^ο κεφάλαιο, όπου μελετήθηκε ενδελεχώς η συμπεριφορά του μίγματος των πρώτων υλών όλων των δειγμάτων, με τις ποικίλες μεθόδους παραγωγής τους.



Διαφορική θερμική ανάλυση(DTA). Το όργανο, ο Η/Υ ελέγχου και το σύστημα τροφοδοσίας.

Η θερμική ανάλυση του μίγματος των πρώτων υλών της υπεραγωγίμης κόνεως, έγινε με το όργανο METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851, στο εργαστήριο Ανοργάνου και Αναλυτικής χημείας, στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

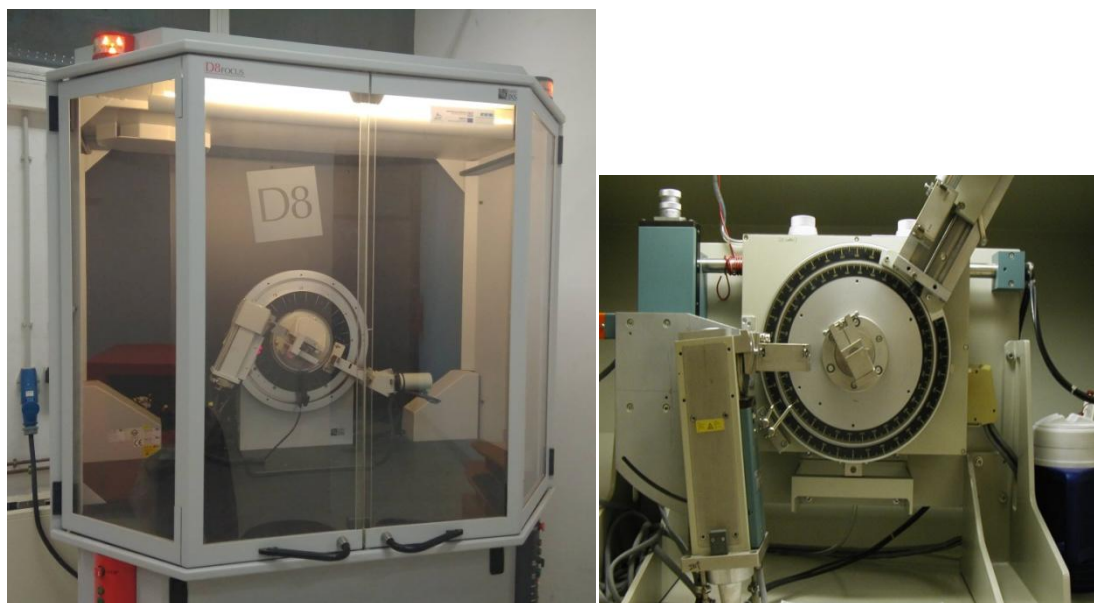
7.2 Μετρήσεις με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X, ανιχνεύεται και ταυτοποιείται η κρυσταλλική δομή των υπεραγωγίων κόνεων. Επίσης, γίνεται ο έλεγχος της καθαρότητας των υπεραγωγίων υλικών και η ανίχνευση τυχόν παρασιτικών φάσεων. Επιπρόσθετα, με την επεξεργασία των XRD διαγραμμάτων, έγινε συσχέτιση της δομής και της ποιότητας των υπεραγωγίων κόνεων ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής τους.

Η συσκευή περίθλασης ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε είναι η D5000 X-ray Diffractometer της Siemens. Η πηγή των ακτίνων X ήταν λυχνία Cu, ενώ χρησιμοποιήθηκε μονοχρωμάτορας γραφίτη για την αφαίρεση της K β συνιστώσας.

Η αξιολόγηση μέρους των αποτελεσμάτων, έγινε μέσω των προτύπων διαγραμμάτων του προγράμματος Diffrac A.T. Search της Siemens με το οποίο είναι εφοδιασμένο το λογισμικό του οργάνου. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζονται παρακάτω.

- Αρχική γωνία: 5°
- Τελική γωνία: 70°
- Ταχύτητα σάρωσης: 0.05°/min
- Τύπος ακτινοβολίας: Cu-K α
- Μήκος κύματος λυχνίας: 1.54056Å
- Ένταση: 30mA
- Τάση: 20kV



Περιθλασίμετρο ακτίνων X, D5000 X-ray Diffractometer της Siemens.

Οι μετρήσεις με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD), έγιναν στον τομέα Φυσικής της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, καθώς και στο Εργαστήριο Φυσικής Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, του ΕΜΠ. Επίσης, μέρος των παραχθέντων δειγμάτων στάλθηκε για χαρακτηρισμό στο SAS, συνεργαζόμενο πανεπιστήμιο της Σλοβακίας.

Η ταυτοποίηση των κορυφών κατά την ανάλυση με ακτίνες X πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Diffrac A.T. Search της Siemens με το οποίο είναι εφοδιασμένο το λογισμικό των οργάνων. Επίσης έγινε ανάλυση των διαγραμμάτων XRD και με το πρόγραμμα ανάλυσης δεδομένων περιθλασης ακτίνων X, Match! 3. Επιπρόσθετα, έγινε επεξεργασία και ανάλυση των διαγραμμάτων μέσω της εκλέπτυνσης με τη μέθοδο Rietveld. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την εκλέπτυνση με τη μέθοδο Rietveld ήταν το FullProf Suite. Μαζί με τα διαγράμματα παρατίθενται και οι αντίστοιχοι πίνακες κορυφών, με την ένταση των κορυφών, στις αντίστοιχες γωνίες 2θ , του γωνιομέτρου.

Στους παρακάτω πίνακες, παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές της ανάλυσης XRD των ενώσεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201) και $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212), όπως προκύπτουν από το αρχείο Diffrac A.T. Search JCPDS και από πρότυπα φάσματα του BSCCO 2212. Η φάση Bi-2201 είναι κυρίως παρασιτική και τα ποσοστά ύπαρξής της μεταβάλλονται ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής των υπεραγωγίων κόνεων. [5]

2 theta	Ένταση (I)	2 theta	Ένταση (I)
29.7	100	57.4	32
33.3	70	29.0	30
25.8	68	47.1	26
44.8	45	21.7	19
47.9	35	54.2	15

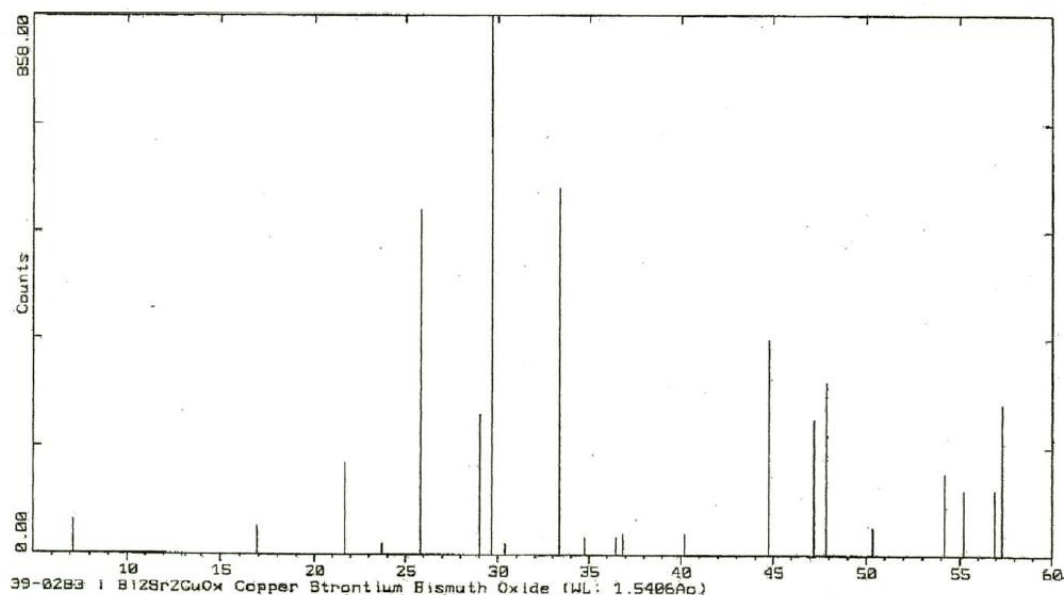
Κορυφές και εντάσεις του υπεραγωγού $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201).

2 theta	Ένταση (I)	2 theta	Ένταση (I)
27.5	100	4.8	35
33.2	75	47.4	35
31.1	71	44.6	30
23.2	51	24.9	25
29.2	45	50.7	25
35.1	45	55.8	16

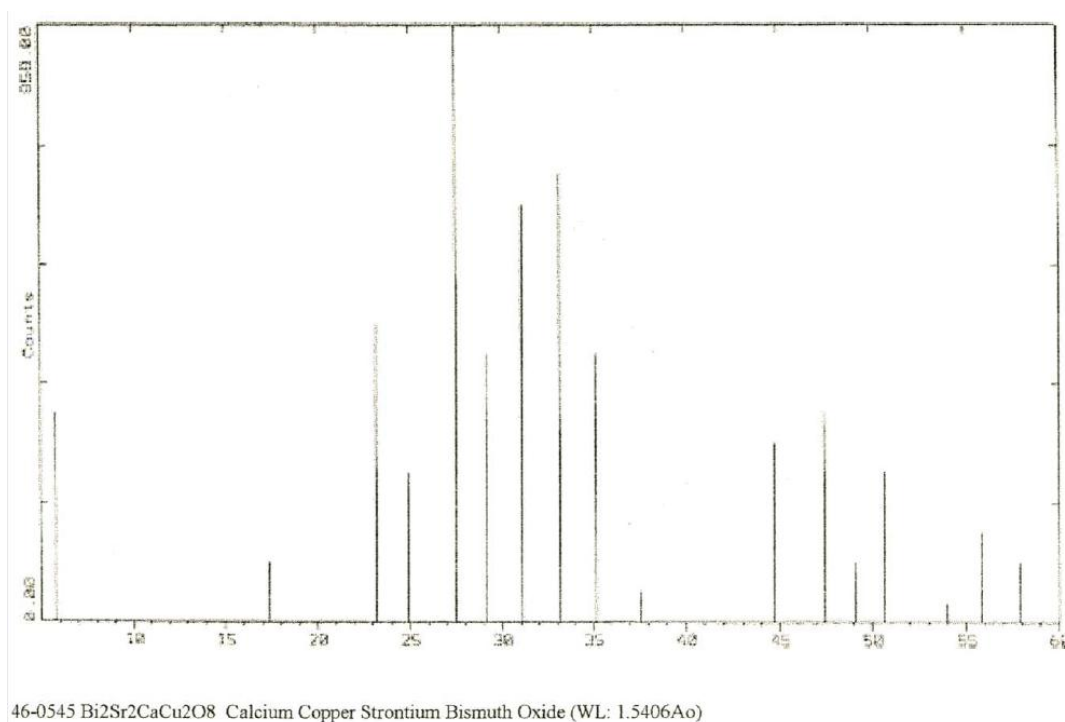
Κορυφές και εντάσεις του υπεραγωγού $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212).

Όπως βλέπουμε από τον παραπάνω πίνακα, οι κύριες κορυφές, δηλαδή οι κορυφές που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη σχετική ένταση (μεγαλύτερο αριθμό παλμών αναγόμενο στο μέγιστο αριθμό παλμών κάθε μέτρησης), είναι οι κορυφές με τις τιμές $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$.

Στα παρακάτω διαγράμματα, παρουσιάζονται τα πρότυπα φάσματα ακτίνων X για τις ενώσεις $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201) και $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (2212), όπως προκύπτουν από το αρχείο Diffrac A.T. Search JCPDS και από πρότυπα φάσματα του BSCCO 2212. [5]



Πρότυπες κορυφές $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201).

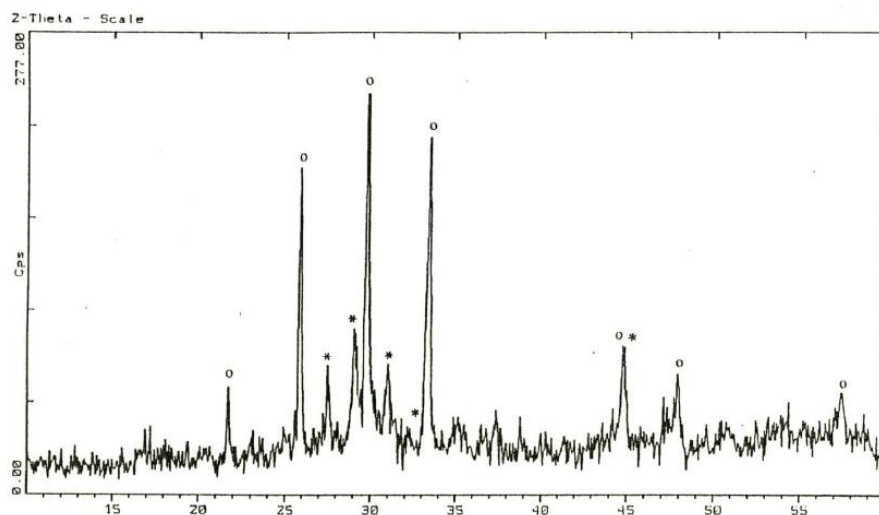


Πρότυπες κορυφές $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212).

Ακολούθως παρατίθενται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των παραγόμενων κόνεων του υπεραγωγού Bi-2212, ανάλογα με τον τρόπο και τη μέθοδο παρασκευής τους.

7.2.1 XRD υπεραγώγιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α

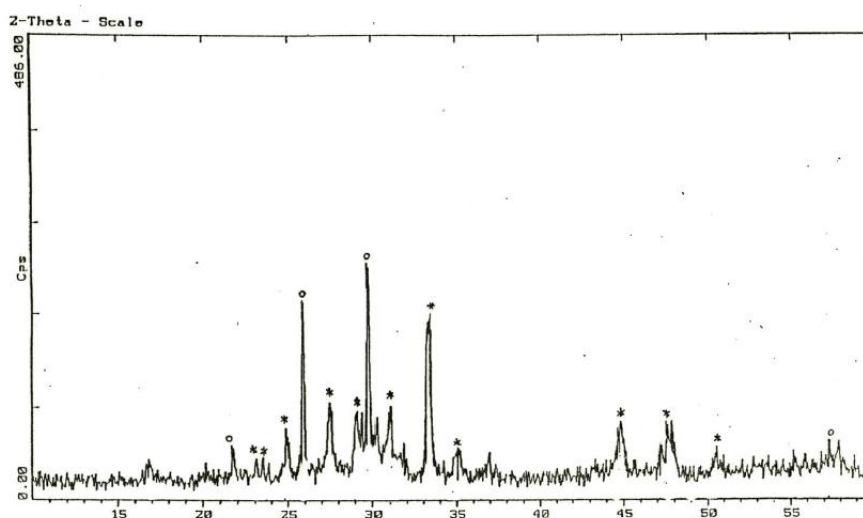
Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε την μέθοδο παρασκευής του ενός βήματος, με έψηση του μίγματος των πρώτων υλών στους 845°C για 96h, δηλαδή 4 ημέρες, όπως έχει παρουσιασθεί αναλυτικά στο 5^ο κεφάλαιο. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD.



o 39-0283 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi-2201)

* 46-0545 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212)

Σκόνη BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 24h με τη μέθοδο του ενός βήματος.



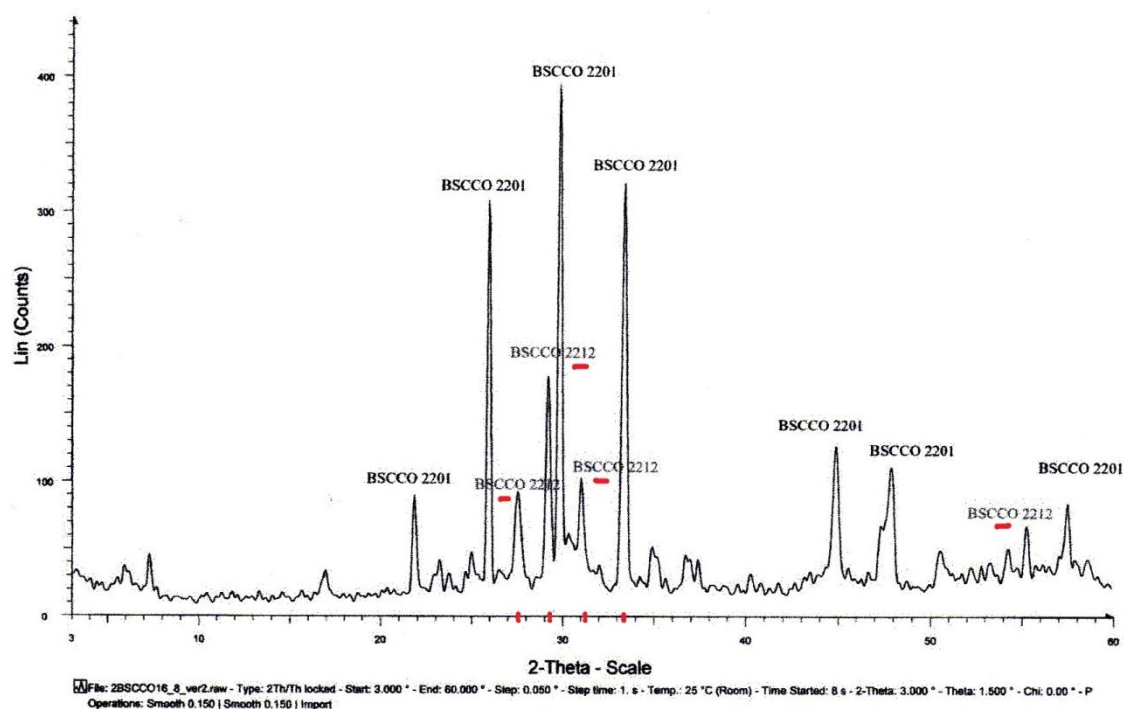
o 39-0283 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi-2201)

* 45-1058 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212)

Σκόνη BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 96h με τη μέθοδο του ενός βήματος.

Όσον αφορά τις σκόρες που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο του ενός βήματος, όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα XRD, η κύρια σχηματιζόμενη φάση μετά από χρόνο αντίδρασης 24 ωρών είναι η Bi-2201, ενώ η 2212 φάση συνυπάρχει αλλά σε πολύ μικρότερο ποσοστό, όπως συμπεραίνουμε από τη μειωμένη σχετική ένταση των κύριων κορυφών της 2212 φάσης. Μετά από χρόνο αντίδρασης 48 ωρών, το ποσοστό της 2212 φάσης γίνεται μεγαλύτερο, αλλά η 2201 φάση εξακολουθεί να υπάρχει σε αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα. Όταν όμως ο χρόνος αντίδρασης φθάσει τις 96 ώρες, παρατηρείται ότι οι παρασιτικές φάσεις έχουν ελαττωθεί αισθητά, αφού έχουν αντιδράσει προς σχηματισμό της 2212 φάσης. Η σκόνη αποτελείται κυρίως από την Bi-2212 φάση και η 2201 φάση συνυπάρχει σε μικρό, αλλά σεβαστό ποσοστό.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι καθοριστικός παράγοντας κατά την παρασκευή της υπεραγώγιμης σκόνης, είναι ο χρόνος αντίδρασης. Ο χρόνος αντίδρασης, με τη μέθοδο του ενός βήματος, των 96 ωρών, φαίνεται επαρκής για τον σχηματισμό της επιθυμητής Bi-2212 φάσης. Όπως συνάγεται συνεπώς από τα ανωτέρω διαγράμματα, ο σχηματισμός της Bi-2212 φάσης πραγματοποιείται με αργό ρυθμό κατά την διάρκεια των ενδιάμεσων σταδίων της θερμικής κατεργασίας της σκόνης.



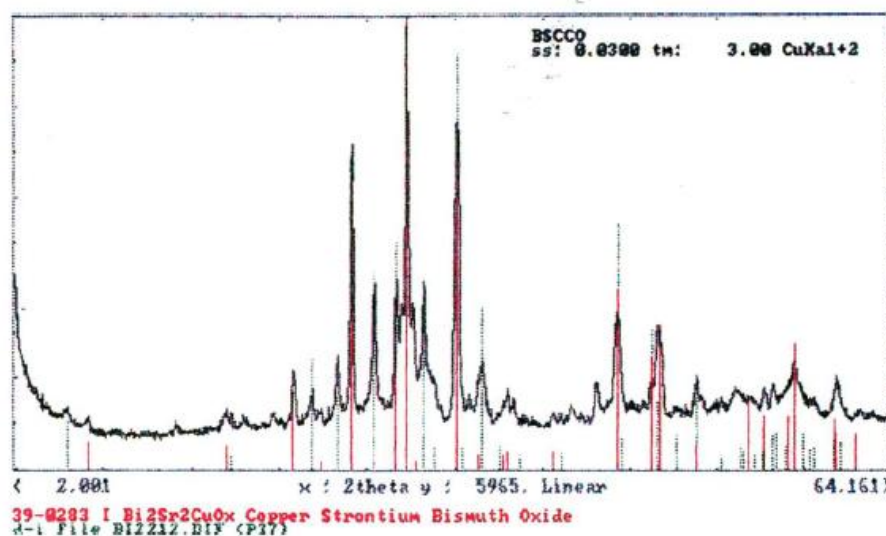
A. Σκόνη BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 96h με τη μέθοδο του ενός βήματος.

Όπως διαπιστώνουμε συνεπώς και από την παραπάνω επιπρόσθετη ανάλυση XRD, οι κύριες κορυφές της 2212 φάσης, δηλαδή οι κορυφές που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη σχετική ένταση και είναι οι $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$, με το πέρας των 96 ωρών της μεθόδου του ενός βήματος, αυξάνουν τη σχετική έντασή τους, γεγονός που σημαίνει πως η 2212 φάση είναι πλέον η κύρια σχηματιζόμενη φάση του δείγματός μας, με ύπαρξη βέβαια και σεβαστού ποσοστού της 2201 ανεπιθύμητης φάσης.

Η απόδοση της αντίδρασης με τη μέθοδο του ενός βήματος, ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης, είναι σχετικά μειωμένη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι κατά την μέθοδο του ενός βήματος, το Bi_2O_3 υπόκειται σε μεγάλο χρονικό διάστημα έψησης καθώς και σε υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να εξαχνώνεται μερικώς. Όπως έχει αναφερθεί εκτενώς στο θεωρητικό μέρος, ένα από τα μειονεκτήματα της παρασκευής της υπεραγώγιμης σκόνης Bi-2212 με την μέθοδο του ενός βήματος, είναι η εξάχνωση του βισμούθιου σε μακρόχρονη θερμική κατεργασία και θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 830°C .

7.2.2 XRD υπεραγώγιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα B

Αυτό το δείγμα ακολούθησε ουσιαστικά, τη μέθοδο παρασκευής των δύο βημάτων, με έψηση των πρόδρομων υλικών SrCO_3 , CaCO_3 και CuO στους 955°C για 24h. Ακολούθως, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα Bi_2O_3 και το μίγμα υπέστη έγνωση στους 845°C για άλλες 24h. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD.



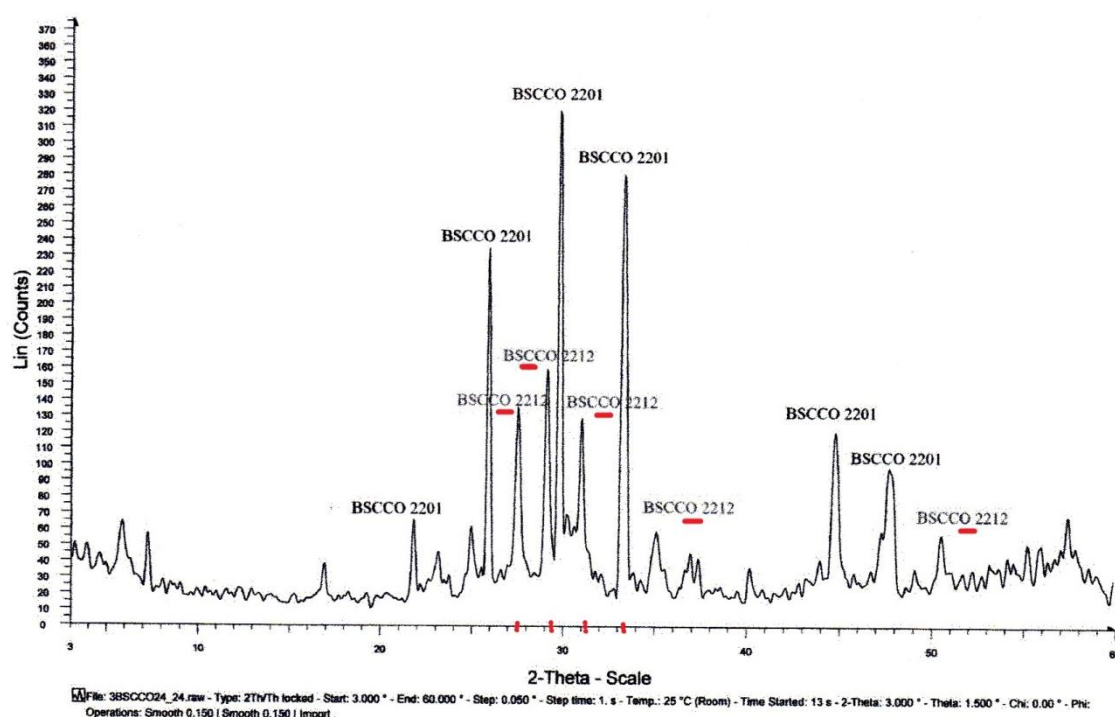
Σκόνη BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων.

Όσον αφορά τις σκόνες που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο των δύο βημάτων, ο χρόνος αντίδρασης των 24 ωρών του Bi_2O_3 με την σχηματισμένη ένωση $\text{Sr}_2\text{CaCuO}_5$, κατά την ολοκλήρωση της έψησης του δεύτερου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων, είναι επαρκής για τον σχηματισμό της Bi-2212 υπεραγώγιμης φάσης, αφού οι ανιχνεύσιμες παρασιτικές φάσεις κυρίως της Bi-2201, ελαχιστοποιούνται σε μεγάλο βαθμό, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Η κύρια σχηματιζόμενη φάση είναι η Bi-2212, με την Bi-2201 να συνυπάρχει, αλλά σε αισθητά μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με αυτό της μεθόδου του ενός βήματος.

Συνεπώς, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των δύο βημάτων η παραγωγή της 2212 φάσης σε μικρό χρονικό διάστημα και κυρίως με αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης με τη μέθοδο των δύο βημάτων, μπορεί να αποδοθεί

κυρίως στο μικρότερο χρονικό διάστημα έψησης καθώς επίσης και στη μικρότερη θερμοκρασία έψησης του Bi_2O_3 , που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της εξαχνωσης αυτής της ευεξάτμιστης χημικής ένωσης. Με τη μέθοδο του ενός βήματος αντίθετα, το Bi_2O_3 υπόκειται σε μεγάλο χρονικό διάστημα έψησης καθώς και σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή του δεύτερου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται μερική εξαχνωση του Bi_2O_3 και συνεπώς αλλαγή της σύστασης της τελικής υπεραγωγίμης σκόνης.

Έτσι, τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε 2 βήματα, είναι κυρίως η αποφυγή του προβλήματος της εξαχνωσης του βισμούθιου και συνεπώς η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης, με πολύ καλλίτερες ιδιότητες και καθαρότητα, καθώς και η γενικότερη μείωση του χρόνου της συνολικής αντιδράσεως.



Β. Σκόνη BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων.

Όπως διαπιστώνουμε συνεπώς και από την παραπάνω επιπρόσθετη ανάλυση XRD, οι κύριες κορυφές της 2212 φάσης, δηλαδή οι κορυφές που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη σχετική ένταση και είναι οι $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$, με τη μέθοδο των δύο βημάτων, αυξάνουν αρκετά τη σχετική έντασή τους, γεγονός που σημαίνει πως η Bi-2212 φάση είναι πλέον η κύρια σχηματιζόμενη φάση του δείγματός μας, με την Bi-2201 να συνυπάρχει, αλλά σε αισθητά μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με αυτό της μεθόδου του ενός βήματος.

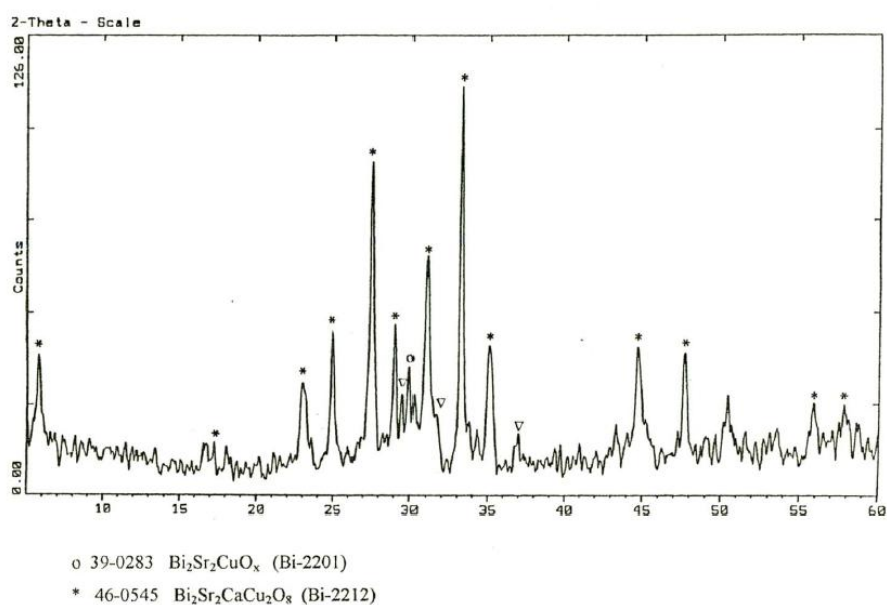
Δηλαδή, έπειτα από την συσχέτιση και ταυτοποίηση των πειραματικών κορυφών από τα δεδομένα των πινάκων των πρότυπων φασμάτων και των διαγραμμάτων των πρότυπων κορυφών του BSCCO, παρατηρούμε ότι έχει επιτευχθεί ο σχηματισμός της Bi-2212 φάσης σε αρκετά μεγάλο ποσοστό, με τα ύψη των κύριων κορυφών της 2212 φάσης, $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$, να είναι πολύ μεγάλα και με

μεγαλύτερη σχετική ένταση. Από την άλλη μεριά, η σχετική ένταση των κύριων κορυφών της Bi-2201 φάσης, όπως της $2\theta=29.7^\circ$, μειώνονται αρκετά.

Τα μεγάλα ύψη των κορυφών, αντιστοιχούν σε μεγάλο αριθμό παλμών και συνεπώς σε μεγάλη σχετική ένταση, γεγονός που υποδεικνύει πως η φάση 2212 είναι η κυρίαρχη. Η φάση Bi-2201 συνυπάρχει, σε μικρότερο όμως ποσοστό και σαφώς μειωμένο σε σχέση με αυτό της μεθόδου του ενός βήματος. Γενικότερα, η συνύπαρξη των δύο φάσεων, δεν μπορεί εύκολα να αποφευχθεί, όπως πιστοποιείται και από πολλές προγενέστερες μελέτες.

7.2.3 XRD υπεραγώγιμης κόνεως-παστίλιας Bi-2212 - Δείγμα Γ

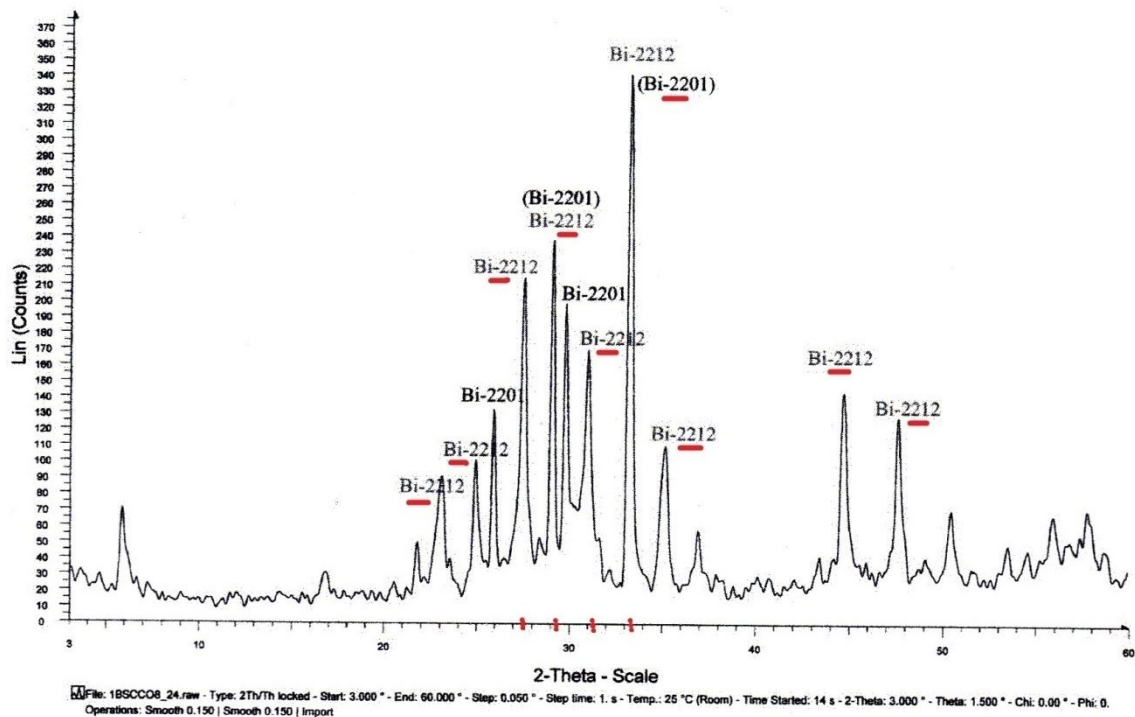
Αυτό το δείγμα ουσιαστικά ακολούθησε την λεγόμενη μέθοδο των τριών βημάτων, που αποτελεί βελτιστοποίηση της μεθόδου των δύο βημάτων. Η παραχθείσα σκόνη του δείγματος Β με τη μέθοδο των δύο βημάτων, μορφοποιείται και συμπιέζεται με τη βοήθεια πρέσας σε παστίλιες, πελλέτες και ακολουθεί έψηση αυτών στους 845°C για 24h, με σκοπό τη βελτίωση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων τους. Παρακάτω, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRD.



Σκόνη BSCCO μετά από συμπύεση και έψηση για 24h με τη μέθοδο των τριών βημάτων.

Μετά από την συμπύεση σε παστίλιες και έψηση για 24 ώρες, παρατηρείται ο αυξημένος σχηματισμός της ένωσης $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, ενώ η 2201 φάση υπάρχει σε πάρα πολύ μικρό ποσοστό.

Αναλυτικότερα, ο σχηματισμός της Bi-2212 υπεραγώγιμης φάσης είναι εμφανής και συντριπτικός, ενώ αντίθετα, οι ανιχνεύσιμες παρασιτικές φάσεις της Bi-2201, ελαχιστοποιούνται σε πάρα πολύ μεγάλο βαθμό, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα. Η κύρια σχηματιζόμενη φάση είναι η Bi-2212, με την Bi-2201 να εμφανίζει κάποιες κορυφές, αλλά σε συντριπτικά μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με αυτό της μεθόδου του ενός βήματος αλλά και της μεθόδου των δύο βημάτων.



Γ. Σκόνη BSCCO μετά από συμπίεση και έψηση για 24h με τη μέθοδο των τριών βημάτων.

Όπως διαπιστώνουμε συνεπώς και από την παραπάνω επιπρόσθετη ανάλυση XRD, οι κύριες κορυφές της 2212 φάσης, δηλαδή οι κορυφές που παρουσιάζουν την μεγαλύτερη σχετική ένταση και είναι οι $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$, με τη μέθοδο των τριών βημάτων, αυξάνουν θεαματικά τη σχετική έντασή τους, γεγονός που σημαίνει πως η Bi-2212 φάση είναι πλέον η κυριαρχούσα φάση του δείγματός μας, με την Bi-2201 να συνυπάρχει σε συντριπτικά μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με αυτό των μεθόδων του ενός και των δύο βημάτων, που είδαμε πριν.

Δηλαδή, έπειτα από την συσχέτιση και ταυτοποίηση των πειραματικών κορυφών από τα δεδομένα των πινάκων των πρότυπων φασμάτων και των διαγραμμάτων των πρότυπων κορυφών του BSCCO, παρατηρούμε ότι έχει επιτευχθεί πλήρως και σε συντριπτικό βαθμό ο σχηματισμός της Bi-2212 φάσης, με τα ύψη των κύριων κορυφών, $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$, να είναι πολύ μεγάλα και με πάρα πολύ μεγάλη σχετική ένταση. Από την άλλη μεριά, η σχετική ένταση των κύριων κορυφών της Bi-2201 φάσης, όπως της $2\theta=29.7^\circ$, σχεδόν μηδενίζονται.

7.2.4 Σύγκριση μεταξύ των τριών μεθόδων παρασκευής της φάσης Bi-2212

Η απόδοση της αντίδρασης με τη μέθοδο των δύο και κυρίως των τριών βημάτων, ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης, είναι αυξημένη θεαματικά. Η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης, σε σχέση με αυτήν της μεθόδου του ενός βήματος, αποδίδεται στο μικρότερο χρονικό διάστημα και τη χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης του Bi_2O_3 , που οδηγεί στο γεγονός κατά το οποίο το Bi_2O_3 αντιδρά για μικρότερο χρονικό διάστημα, οπότε και δεν υπάρχει το πρόβλημα της εξάχνωσής του, η μάλλον καλλίτερα ελαχιστοποιείται η πραγματοποίηση της εξάχνωσής του.

Τα συμπεράσματα από τον χαρακτηρισμό των κόνεων με την περίθλαση ακτινών X, είναι πως η μέθοδος των δύο και κυρίως των τριών βημάτων, οδηγεί σε υπεραγωγίμες σκόνες Bi-2212, με πολύ μεγάλη καθαρότητα, χωρίς την παρουσία ξένων φάσεων και με συνύπαρξη της Bi-2201 φάσης σε ελάχιστο ποσοστό. Η ποιότητα της σκόνης αυτής και η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η μέθοδος των δύο και των τριών βημάτων είναι συντομότερες χρονικά από την μέθοδο του ενός βήματος (48 h για την μέθοδο των δύο βημάτων ή 72 h για την μέθοδο των τριών βημάτων, έναντι των 96 h της μεθόδου του ενός βήματος), κάνουν τη μέθοδο των δύο βημάτων και κυρίως τη βελτιωμένη μέθοδο των τριών βημάτων, καλλίτερη και αποδοτικότερη για την παραγωγή των υπεραγωγίμων κόνεων Bi-2212.

Έτσι, τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε δύο και τρία βήματα, είναι κυρίως η αποφυγή του προβλήματος της εξάχνωσης του βισμούθιου και συνεπώς η αυξημένη απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης, με πολύ καλλίτερες ιδιότητες και καθαρότητα, καθώς και η γενικότερη μείωση του χρόνου της συνολικής αντιδράσεως.

Κλείνοντας, να θυμίσουμε αυτά που είχαμε αναφέρει στο 5^ο κεφάλαιο, ότι επικουρικά στη μέθοδο του ενός βήματος, ένα μέρος του δείγματος A ακολούθησε τη μέθοδο θερμικής επεξεργασίας του καθηγητή κ.Hiroshi Maeda. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού με XRD, ήταν παρεμφερή με αυτά της μεθόδου του ενός βήματος του διαγράμματος A, που αναλύθηκε ανωτέρω.

Επίσης, επικουρικά στη μέθοδο των τριών βημάτων και για να αποφευχθεί το στάδιο της πελλετοποίησης της σκόνης, ένα μέρος του δείγματος B ακολούθησε διαφορετική θερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα, ο χρόνος έψησης των πρόδρομων υλικών SrCO₃, CaCO₃ και CuO του πρώτου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων στους 955°C, αντί για 24h μειώθηκε σε 8h. Ο χρόνος έψησης του δεύτερου βήματος, παρέμεινε ο ίδιος, δηλαδή 24h και επίσης δεν χρειάστηκε να γίνει πελλετοποίηση και συνεπώς υλοποίηση του τρίτου βήματος (Δείγμα Γ).

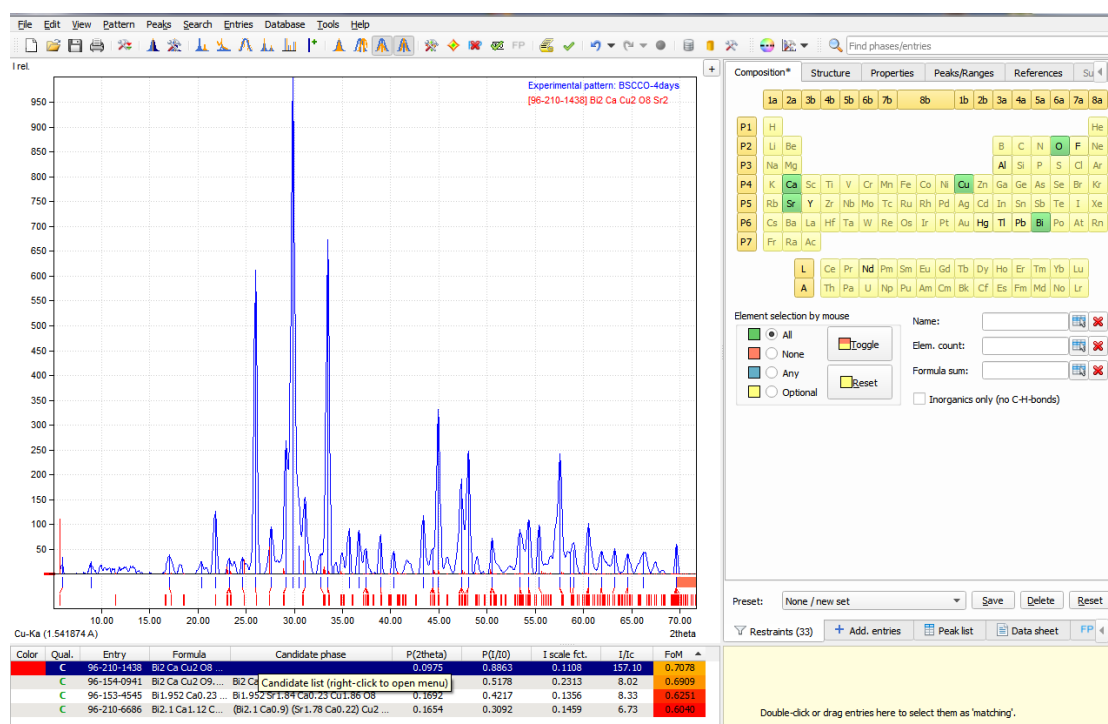
Η ανωτέρω τροποποίηση στην διαδικασία παρασκευής της κόνεως, δίνει παρεμφερή αποτελέσματα με αυτά της μεθόδου των τριών βημάτων (Δείγμα Γ), δηλαδή βελτιωμένα σε σύγκριση με τη μέθοδο των δύο βημάτων (Δείγμα Β).

Μειώνοντας το χρόνο έψησης του πρώτου βήματος της μεθόδου των δύο βημάτων, από τις 24 ώρες στις 8 ώρες, αυξάνεται το ποσοστό της επιθυμητής υπεραγωγίμης φάσης 2212. Αυτό εξηγείται ως εξής: Η αυξημένη διάρκεια του χρόνου του πρώτου βήματος, έχει ως αποτέλεσμα η πρόδρομη ένωση Sr₂CaCu₂O₅ που σχηματίζεται στο στάδιο αυτό, να είναι σταθερότερη, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση του οξειδίου του βισμούθιου Bi₂O₃, που πραγματοποιείται κατά το δεύτερο βήμα της αντίδρασης, έχοντας ως συνέπεια να απαιτείται περισσότερος χρόνος θερμικής κατεργασίας στο δεύτερο βήμα της μεθόδου, προκειμένου να επιτευχθεί η διάχυση του Bi₂O₃ και συνεπώς η αύξηση του ποσοστού της επιθυμητής φάσης 2212 έναντι της παρασιτικής φάσης 2201.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων χαρακτηρισμού με XRD, ήταν παρεμφερή με αυτά της μεθόδου των τριών βημάτων του διαγράμματος Γ, που αναλύθηκε ανωτέρω.

7.2.5 Ανάλυση των διαγραμμάτων XRD με το πρόγραμμα Match! 3 - FullProf Suite

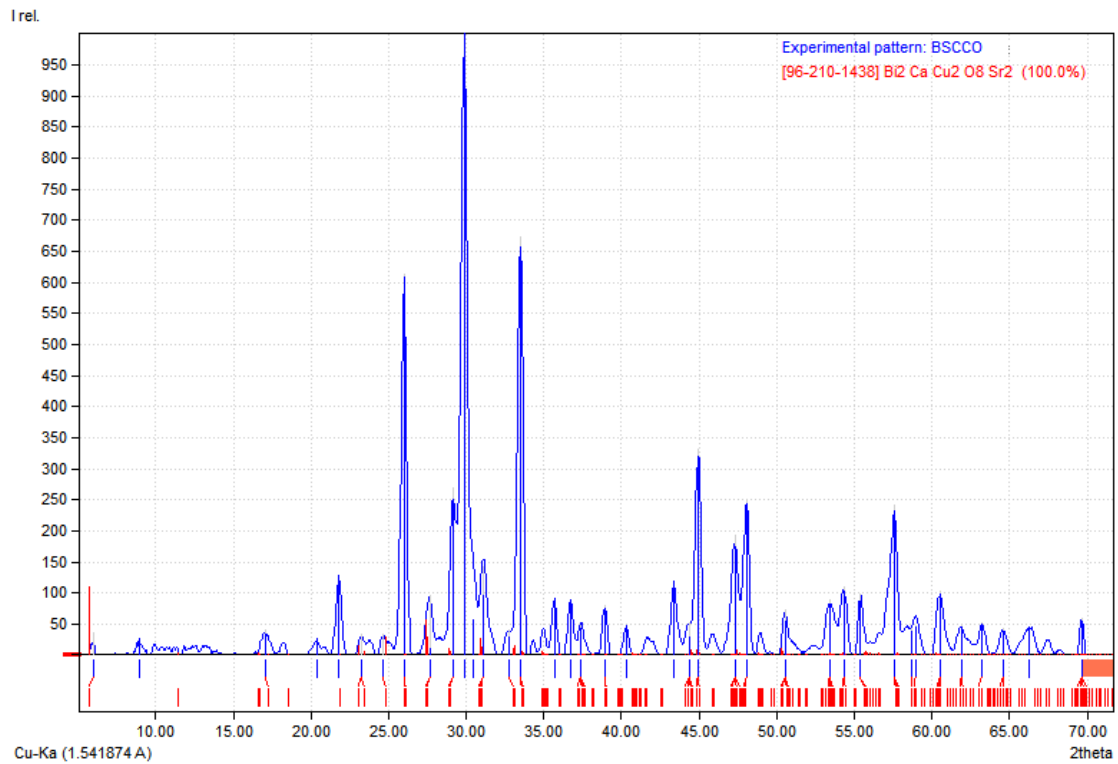
Έγινε χρήση του λογισμικού ανάλυσης δεδομένων περίθλασης ακτίνων X, Match! 3, για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, καθώς επίσης έγινε και επεξεργασία και ανάλυση των διαγραμμάτων μέσω της εκλέπτυνσης με τη μέθοδο Rietveld. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την εκλέπτυνση με τη μέθοδο Rietveld ήταν το FullProf Suite. Μαζί με τα διαγράμματα παρατίθενται και οι αντίστοιχοι πίνακες κορυφών, με την ένταση των κορυφών στις αντίστοιχες γωνίες 2θ του γωνιομέτρου, καθώς και αναλυτική έκθεση των αποτελεσμάτων. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα για τη μέθοδο των δύο και των τριών βημάτων αντίστοιχα.



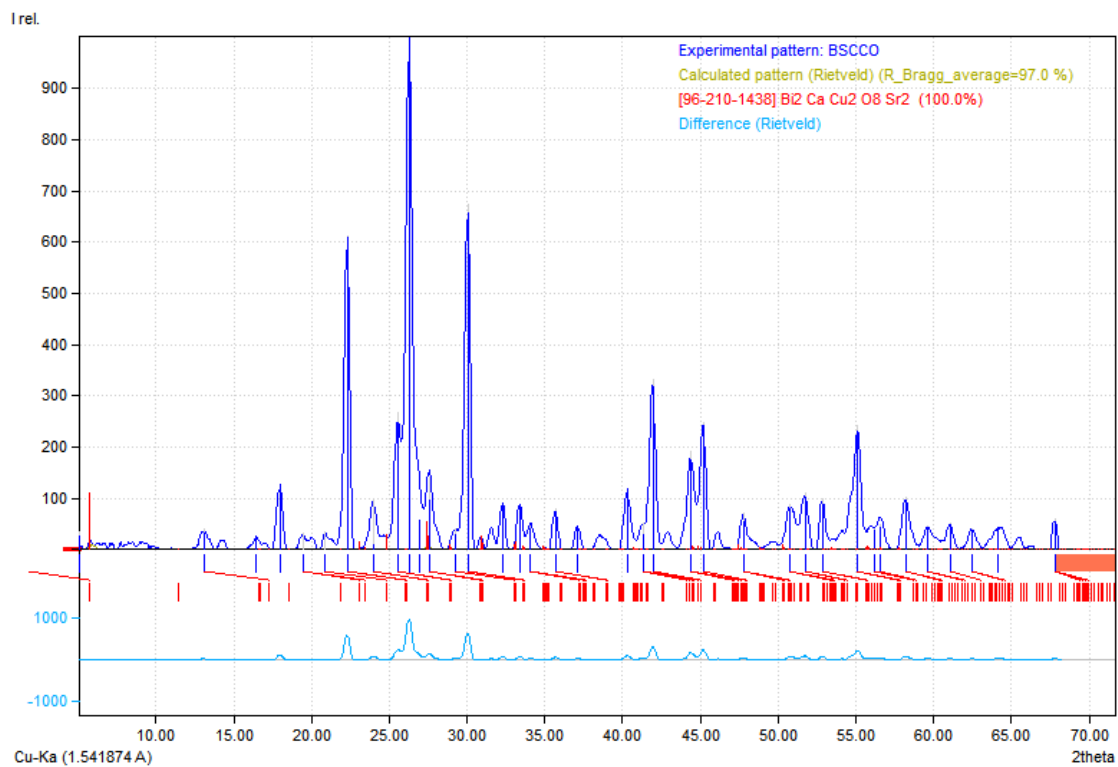
Περιβάλλον εργασίας του προγράμματος Match! 3 – Επιλογή περιορισμών.

Crystal structure							
Crystallographic data							
Space group	C c c 2 (37)						
Crystal system	orthorhombic						
Cell parameters	a= 5.41120 Å b= 30.87300 Å c= 5.41600 Å						
Z	4						
Atom coordinates	Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc
	Bi		0.226	0.055	0.455	2.423000	1.000000
	Bi		0.226	0.049	0.559	2.423000	1.000000
	Sr		0.250	0.141	0.994	3.552000	1.000000
	Cu		0.249	0.197	0.500	3.000000	1.000000
	Ca		0.250	0.250	0.999	2.919000	1.000000
	O		0.141	0.050	0.190	5.761000	1.000000
	O		0.280	0.120	0.574	4.025000	1.000000
	O		0.001	0.197	0.246	2.052000	1.000000
	O		0.006	0.294	0.249	1.104000	1.000000

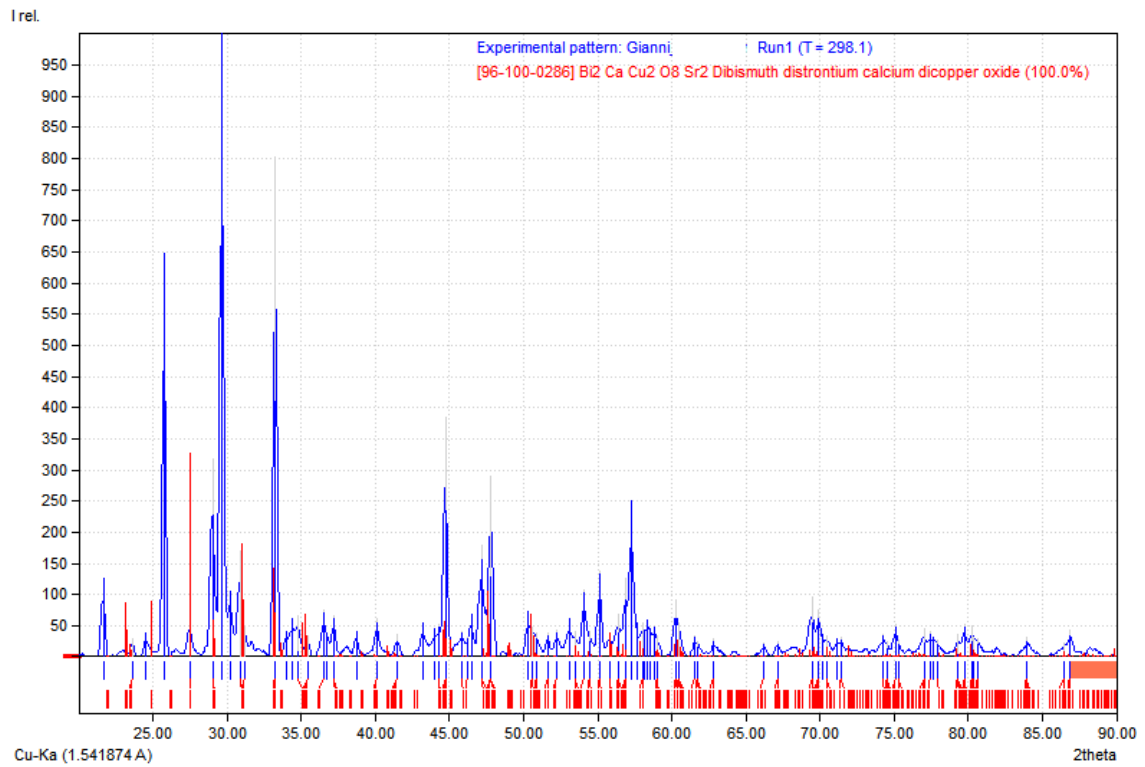
Κρυσταλλική δομή και κρυσταλλογραφικά δεδομένα, της υπεραγωγής φάσης Bi-2212.



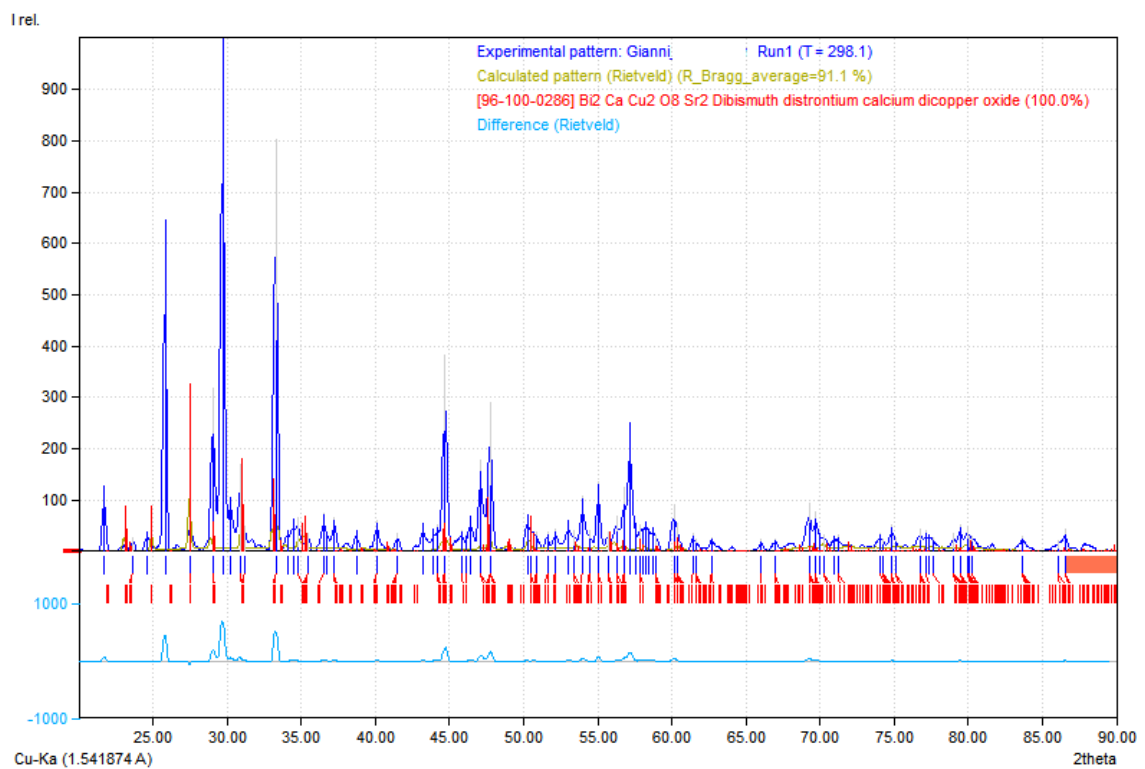
Διάγραμμα XRD με το πρόγραμμα Match! 3 για τη μέθοδο των δύο βημάτων.



Εκτέλεση του ανωτέρω διαγράμματος, με τη μέθοδο Rietveld και το FullProf Suite.



Διάγραμμα XRD με το πρόγραμμα Match! 3 για τη μέθοδο των τριών βημάτων.



Εκτέλεση του ανωτέρω διαγράμματος, με τη μέθοδο Rietveld και το FullProf Suite.

Στα ανωτέρω διαγράμματα με την ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld, η καμπύλη που παρουσιάζεται με γαλάζιο χρώμα αποτελεί τη διαφορά μεταξύ πειραματικά μετρημένων και θεωρητικά υπολογισμένων εντάσεων, ενώ οι κάθετες γραμμώσεις χρώματος κόκκινου στο κάτω μέρος του σχήματος, δίνουν τη θέση των ανακλάσεων, βάση του μοντέλου κρυσταλλοδομής. Καθώς αυξάνει η γωνία 2θ παρατηρείται πύκνωση των γραμμών αυτών που οφείλεται στην αλληλοκάλυψη των ανακλάσεων.

2theta	Peak height	FWHM	Bi2 Ca Cu2 O8 Sr2
5.95	34.7	0.5000	166.1
8.91	25.6	0.5000	
11.46			2.4
11.48			1.2
16.62			2.3
16.66			1.2
17.07	39.4	0.5000	3.3
18.51			0.7
18.56			0.3
20.35	26.1	0.5000	
21.81	127.7	0.5000	
21.82			0.0
21.88			0.0
23.26	32.5	0.5000	30.8
24.64	34.2	0.5000	43.9
26.01	612.2	0.5000	0.5
27.64	95.8	0.5000	83.8
29.18	268.6	0.5000	16.6
29.88	1000.0	0.5000	
30.50	56.2	0.5000	
31.13	141.4	0.5000	42.4
32.77	41.1	0.5000	10.2
33.14			5.1
33.08			14.2
33.17			7.1
33.51	673.6	0.5000	13.6
34.84			6.4
34.93			3.2
35.09			0.1
35.18			0.0
35.10			1.4
35.19			0.7
35.12			0.1
35.21			0.0
35.68	91.8	0.5000	
36.02			0.2
36.11			0.1
36.73	89.1	0.5000	
37.31			0.1

2theta	Peak height	FWHM	96-100-0286
5.75			130.3
5.76			65.1
11.51			0.4
11.54			0.2
16.65			11.3
16.69			5.7
17.31			4.1
17.35			2.0
18.56			3.0
18.60			1.5
21.65	126.9	0.2000	
21.89			0.0
21.95			0.0
23.15			87.1
23.21			43.6
23.60	28.0	0.2000	28.7
24.54	37.0	0.2000	
24.85			89.4
24.92			44.7
25.78	646.8	0.2000	
26.14			1.9
26.21			0.9
27.47	59.7	0.2000	490.5
29.02	317.6	0.2000	87.1
29.66	1000.0	0.2000	
30.19	105.0	0.2000	
30.89	169.5	0.2000	184.3
31.20	49.2	0.2000	92.1
33.26	802.1	0.2000	389.6
33.64			12.3
33.73			6.2
33.67			21.4
33.75			10.7
34.06	40.1	0.2000	
34.44	61.6	0.2000	
34.74	65.6	0.2000	55.3
35.12			27.6
35.29			0.3
35.45	33.6	0.2000	106.2

Πίνακες κορυφών, με την ένταση των κορυφών στις αντίστοιχες γωνίες 2θ του γωνιομέτρου, για τη μέθοδο των δύο και των τριών βημάτων αντίστοιχα.

Όπως βλέπουμε από τους ανωτέρω πίνακες κορυφών και τα πιο πάνω διαγράμματα, τα ύψη των κύριων κορυφών $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=33.2^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=31.1^\circ$, της Bi-2212 φάσης, είναι πολύ μεγάλα και η τιμή της σχετικής έντασής τους αρκετά αυξημένη όπως αναλύθηκε παραπάνω.

Όπως είδαμε και παραπάνω, αφού λάβαμε τα διαγράμματα XRD των δειγμάτων, εφαρμόσαμε σε αυτά τη μέθοδο Rietveld για την εκλέπτυνσή τους. Μέσω της μεθόδου Rietveld, θα υπολογίσουμε τώρα τις παραμέτρους του πλέγματος. Ως μοντέλο για την εκκίνηση της εκλέπτυνσης χρησιμοποιήθηκε ένας πρότυπος υπεραγωγός Bi-2212 που βρισκόταν στις πρότυπες βιβλιοθήκες του προγράμματος. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την εκλέπτυνση με τη μέθοδο Rietveld ήταν το FullProf Suite.

Η σύννοψη της εκλέπτυνσης των δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld, όπως αυτή εξέρχεται από το πρόγραμμα FullProf Suite, παρατίθεται παρακάτω.


```

=> *****
=> ** PROGRAM FullProf.2k (Version 5.40 - Mar2014-ILL JRC) **
=> *****
=>           M U L T I -- P A T T E R N
=>           Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
=>           Refinement of X-ray and/or Neutron Data
=>           (Multi_Pattern: windowsconsole-version)

=> START Date:30/08/2017 Time => 22:09:57.776
=> Reading control file *.PCR ...
=> Reading intensity file of pattern 1 fpcalc.dat
=> Generating reflections for pattern:      1
=>                               Phase number:      1
=> End of preliminary calculations !

=====CYCLE:      1

=> Control file *.pcr: fpcalc
=> Pattern:      1 fpcalc
=> Ordering reflections contributing to each point for pattern:      1
=> Calculation of Yi for all points + Normal Matrix & Vector...
=> Calculation for pattern:      1
=> Solving L.S. equations...
=> writing results for cycle      1
=> R-Factors:      82.3      85.6      Chi2: 40.0      DW-Stat.: 0.0642      Patt#: 1
=> Expected :      13.5      1.8379
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 95.8      Rwp: 96.2      Rexp: 15.21      Chi2: 40.0
=> Global user-weighted chi2 (Bragg contrib.):      39.9799
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:      91.0741
=> RF-factor :      72.8304
=> Conv. not yet reached -> [Max] Shift(Cell_B_ph1_pat1)/(eps*Sigma)= 8.46 abs> 1

=====CYCLE:      2
=====CYCLE:      16

=> Control file *.pcr: fpcalc
=> Pattern:      1 fpcalc
=> Calculation of Yi for all points + Normal Matrix & Vector...
=> Calculation for pattern:      1
=> Solving L.S. equations...
=> writing results for cycle      16
=> R-Factors:      82.0      85.1      Chi2: 39.5      DW-Stat.: 0.0593      Patt#: 1
=> Expected :      13.5      1.8379
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 95.4      Rwp: 95.7      Rexp: 15.21      Chi2: 39.5
=> Global user-weighted chi2 (Bragg contrib.):      39.5477
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:      91.1103
=> RF-factor :      72.5633

=> Convergence reached at this CYCLE !!!!!: CYCLE No.      16
=> R-Factors:      82.0      85.1      Chi2: 39.5      DW-Stat.: 0.0593      Patt#: 1
=> Expected :      13.5      1.8379
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 95.4      Rwp: 95.7      Rexp: 15.21      Chi2: 39.5
=> Global user-weighted chi2 (Bragg contrib.):      39.5477
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:      91.1103
=> RF-factor :      72.5633
=> Normal end, final calculations and writing...
=> Contribution to Yi for phase:      1

=> CPU Time:      1.066 seconds
=>                               0.018 minutes

=> END Date:30/08/2017 Time => 22:09:58.840

=> Data Files :
=> - fpcalc.dat
=> PCR File : fpcalc
=> END

```

Μέρος της ανάλυσης από την εκτέλεση με τη μέθοδο Rietveld.

Parameter	New value	Previous value
Bck_0_pat1	1.02212	1
X-tan_ph1_pat1	-0.0818873	0
EtaPV_ph1_pat1	3.75697	0.5
Cell_A_ph1_pat1	5.44755	5.4112
Cell_B_ph1_pat1	30.81	30.873
Cell_C_ph1_pat1	5.39606	5.416

Parameter	New value	Previous value
Cell_A_ph1_pat1	5.41953	5.4054
Cell_B_ph1_pat1	5.36573	5.4016
Cell_C_ph1_pat1	30.9042	30.7152

Οι παράμετροι πλέγματος του δοκιμίου, όπως προκύπτουν με την ανάλυση Rietveld, για τη μέθοδο των δύο και των τριών βημάτων αντίστοιχα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα λοιπόν, βλέπουμε πως οι παράμετροι πλέγματος της Bi-2212 φάσης των δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld, είναι πολύ κοντά στις θεωρητικώς αναμενόμενες. Δηλαδή τις cell_A: 5.4Å, cell_B: 5.4Å και cell_C: 30.7Å.

Παρακάτω παρατίθεται αναλυτική έκθεση των αποτελεσμάτων, όπως εξήχθη από το λογισμικό ανάλυσης δεδομένων περιθλάσης ακτίνων X, Match! 3 και το πρόγραμμα εκλέπτυνσης με τη μέθοδο Rietveld, FullProf Suite. Η ανάλυση απευθύνεται στη μέθοδο των τριών βημάτων.

Match! Phase Analysis Report

Ioannis Kokkinopoulos

Sample: Gianni_conductor_Run1

Sample Data

File name BSCCO_Run1.raw
 Temperature 298.1
 Data range 20.069° - 89.605°
 Number of points 1401
 Step size 0.050
 Rietveld refinement converged Yes
 Alpha2 subtracted No
 Background subtr. Yes
 Data smoothed Yes
 2theta correction -1.70601°
 Specimen displacement correction (Bragg-Brentano geometry) T = (-s/R) = -0.015612
 Radiation Xrays
 Wavelength 1.541874 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	100.0	Dibismuth dioxtrontium calcium dicopper oxide	Bi2 Ca Cu2 O8 Sr2
	80.1	Unidentified peak area	

A: Dibismuth dioxtrontium calcium dicopper oxide (100.0 %)

Formula sum Bi2 Ca Cu2 O8 Sr2
 Entry number 96-100-0286
 Figure-of-Merit (FoM) 0.656712
 Total number of peaks 538
 Peaks in range 397
 Peaks matched 165
 Intensity scale factor 0.33
 Space group Am a a
 Crystal system orthorhombic
 Unit cell a = 5.4054 Å b = 5.4016 Å c = 30.7152 Å
 Vc 6.81
 Calc. density 6.578 g/cm³
 Reference Hervéu M, Michel C, Domenges B, Laligant Y, Leball A, Ferey G, Raveau B, "Electron microscopy study of the superconductor "Bi-2-Sr-2-Ca Cu-2-O-8-", Modern Physics Letters B 2, 491-500 (1988)

Search-Match

Settings

Reference database used COD-inorg REV189751 2017.01.03
 Automatic zeropoint adaptation Yes
 Minimum figure-of-merit (FoM) 0.60
 2theta window for peak corr. 0.30 deg.
 Minimum rel. int. for peak corr. 1
 Parameter influence 2theta 0.50
 Parameter influence intensities 0.50
 Parameter multiple/single phase(s) 0.50

Selection Criteria

Elements:

Elements that must be present: O, Ca, Cu, Sr, Bi

Elements that may be present: All elements not mentioned above

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	hkl	FWHM	Matched
1	21.71	4.0928	126.88	0.2000	
2	23.66	3.7604	28.00	0.2000	A
3	24.60	3.6186	37.00	0.2000	
4	25.83	3.4491	646.79	0.2000	
5	27.52	3.2409	59.67	0.2000	A
6	29.07	3.0722	317.60	0.2000	A
7	29.70	3.0077	1000.00	0.2000	
8	30.24	2.9559	104.98	0.2000	
9	30.93	2.8910	169.46	0.2000	A
10	31.24	2.8634	49.15	0.2000	A
11	33.29	2.6911	802.09	0.2000	A
12	34.08	2.6306	40.13	0.2000	
13	34.46	2.6025	61.65	0.2000	
14	34.76	2.5806	65.61	0.2000	A
15	35.48	2.5305	33.65	0.2000	A
16	36.56	2.4577	74.34	0.2000	A
17	36.77	2.4445	37.52	0.2000	
18	37.24	2.4146	66.23	0.2000	A
19	38.72	2.3255	40.76	0.2000	
20	40.11	2.2479	60.85	0.2000	A
21	41.49	2.1767	35.09	0.2000	A
22	43.19	2.0945	53.58	0.2000	

23	43.93	2.0610	44.34	0.2000	
24	44.23	2.0478	51.16	0.2000	A
25	44.72	2.0266	383.51	0.2000	A
26	45.81	1.9809	41.50	0.2000	A
27	46.17	1.9662	31.59	0.2000	A
28	46.44	1.9554	67.67	0.2000	
29	47.11	1.9291	178.38	0.2000	A
30	47.77	1.9040	290.10	0.2000	A
31	50.27	1.8151	72.07	0.2000	
32	50.53	1.8064	47.76	0.2000	A
33	50.84	1.7959	38.27	0.2000	A
34	51.62	1.7706	37.47	0.2000	A
35	52.18	1.7531	42.50	0.2000	A
36	53.02	1.7271	60.34	0.2000	
37	53.43	1.7150	39.29	0.2000	A
38	54.00	1.6982	106.81	0.2000	A
39	54.42	1.6860	39.99	0.2000	A
40	55.06	1.6679	137.18	0.2000	A
41	55.71	1.6500	37.96	0.2000	A
42	56.29	1.6344	67.81	0.2000	A
43	56.81	1.6205	124.91	0.2000	A
44	57.18	1.6109	249.90	0.2000	
45	57.55	1.6016	53.86	0.2000	
46	57.91	1.5925	53.22	0.2000	A
47	58.03	1.5894	39.86	0.2000	
48	58.26	1.5837	58.81	0.2000	
49	58.44	1.5792	44.15	0.2000	
50	58.70	1.5730	46.75	0.2000	
51	58.94	1.5671	32.43	0.2000	A
52	60.15	1.5383	90.79	0.2000	A
53	60.38	1.5332	53.52	0.2000	A
54	61.41	1.5098	33.75	0.2000	A
55	61.62	1.5052	23.59	0.2000	A
56	62.70	1.4819	27.74	0.2000	A
57	66.01	1.4153	22.80	0.2000	A
58	66.98	1.3971	25.03	0.2000	A
59	69.26	1.3566	94.73	0.2000	A
60	69.72	1.3489	76.12	0.2000	A
61	70.00	1.3441	35.90	0.2000	
62	70.29	1.3392	32.67	0.2000	A
63	70.95	1.3284	29.72	0.2000	
64	71.25	1.3236	31.02	0.2000	A
65	74.05	1.2803	35.74	0.2000	A
66	74.26	1.2772	23.88	0.2000	A
67	74.86	1.2685	52.12	0.2000	A
68	75.10	1.2649	25.71	0.2000	A
69	76.77	1.2416	44.01	0.2000	A
70	77.18	1.2360	39.70	0.2000	A
71	77.38	1.2333	31.67	0.2000	
72	77.63	1.2300	27.89	0.2000	A
73	79.04	1.2115	34.79	0.2000	A
74	79.45	1.2063	51.91	0.2000	A
75	79.95	1.2000	49.07	0.2000	A
76	80.10	1.1981	30.73	0.2000	A
77	80.30	1.1956	28.50	0.2000	A
78	83.65	1.1560	30.66	0.2000	A
79	86.06	1.1297	21.41	0.2000	A
80	86.53	1.1248	42.46	0.2000	A

Rietveld Refinement using FullProf

Automatic refinement	No
Final weighted average Bragg R-factor	91.1
Final reduced chi2	39.5
FullProf comment	WARNING! Reduced Chi-square and average R-Bragg are TOO HIGH the model should be improved

Rietveld Parameter List

Parameter	Final value	Refined
Cell_A_ph1_pat1	5.41953	+
Cell_B_ph1_pat1	5.36573	+
Cell_C_ph1_pat1	30.9042	+
Zero_pat1	-1.70601	
SyCos_pat1	-1.78902	
SySin_pat1	0	
Lambda_pat1	1.54187	
P0_mabs_pat1	0	
Cp_mabs_pat1	0	
Tau_mabs_pat1	0.1	
Bck_0_pat1	1	
Bck_1_pat1	0	
Bck_2_pat1	0	
Bck_3_pat1	0	
Scale_ph1_pat1	7.31037E-07	
Bower_ph1_pat1	0	
Strain1_ph1_pat1	0	
Strain2_ph1_pat1	0	
Strain3_ph1_pat1	0	

G-Size_ph1_pat1	0
L-Size_ph1_pat1	0
Y-cos_ph1_pat1	0
EtaRight0_ph1_pat1	0
X-tan_ph1_pat1	0
U-Cagl_ph1_pat1	0
V-Cagl_ph1_pat1	0
W-Cagl_ph1_pat1	0.04
EtaPV_ph1_pat1	0.2
Cell_D_ph1_pat1	90
Cell_E_ph1_pat1	90
Cell_F_ph1_pat1	90
Or1_ph1_pat1	0
Or2_ph1_pat1	0
Asym1_ph1_pat1	0
Asym2_ph1_pat1	0
Asym3_ph1_pat1	0
Asym4_ph1_pat1	0
X_Bi1_ph1	0.052
Y_Bi1_ph1	0.2745
Z_Bi1_ph1	0.0524
Bliso_Bi1_ph1	1
Occ_Bi1_ph1	0.5
X_Sr2_ph1	0
Y_Sr2_ph1	0.75
Z_Sr2_ph1	0.3597
Bliso_Sr2_ph1	1
Occ_Sr2_ph1	1
X_Cu3_ph1	0.5
Y_Cu3_ph1	0.75
Z_Cu3_ph1	0.3033
Bliso_Cu3_ph1	1
Occ_Cu3_ph1	1
X_Ca4_ph1	0.5
Y_Ca4_ph1	0.25
Z_Ca4_ph1	0.25
Bliso_Ca4_ph1	1
Occ_Ca4_ph1	1
X_O5_ph1	0.75
Y_O5_ph1	0
Z_O5_ph1	0.201
Bliso_O5_ph1	1
Occ_O5_ph1	1
X_O6_ph1	0.25
Y_O6_ph1	0.5
Z_O6_ph1	0.201
Bliso_O6_ph1	1
Occ_O6_ph1	1
X_O7_ph1	0
Y_O7_ph1	0.25
Z_O7_ph1	0.385
Bliso_O7_ph1	1
Occ_O7_ph1	1
X_O8_ph1	0.5
Y_O8_ph1	0.27
Z_O8_ph1	0.0524
Bliso_O8_ph1	1
Occ_O8_ph1	1

Crystallite Size Estimation using Scherrer Formula

Calculation was not run.

Integrated Profile Areas

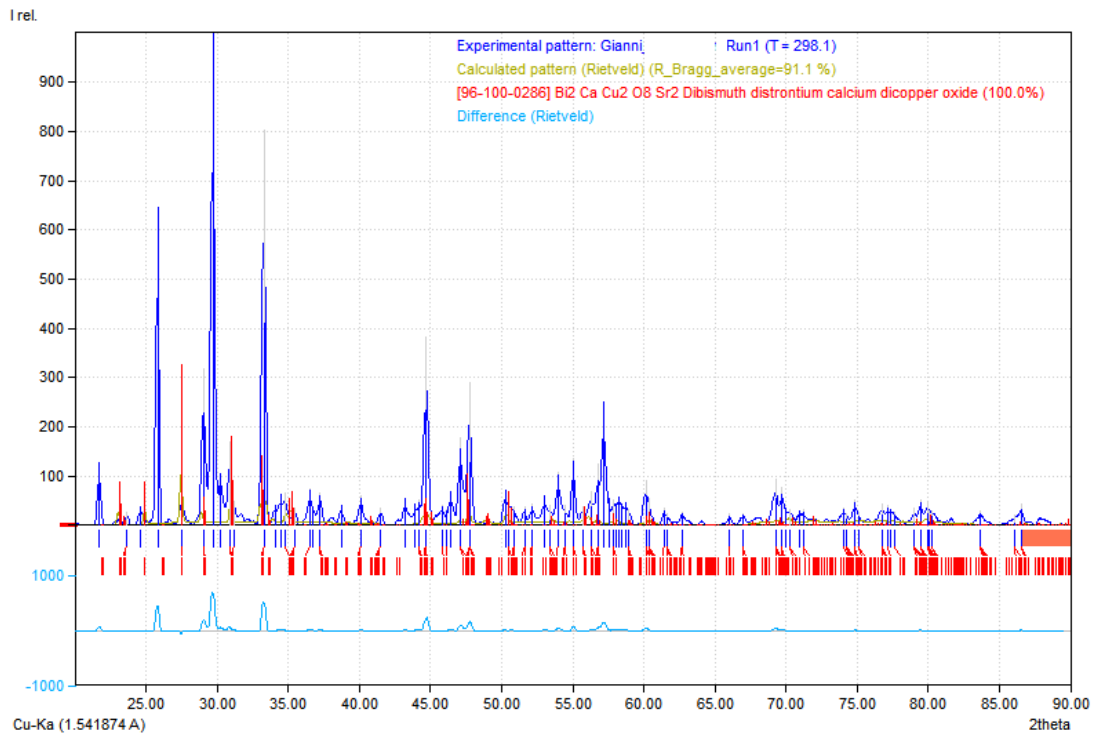
Based on Rietveld refinement

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	76286	100.00%
Background radiation	10703	14.03%
Diffraction peaks	65582	85.97%
Peak area belonging to selected phases	15211	19.94%
Peak area of phase A (<i>Dibismuth distronium calcium dicopper oxide</i>)	14611	19.15%
Unidentified peak area	61075	80.06%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	2367	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	-348	-14.76%
Unidentified peak intensity	2716	114.76%

Diffraction Pattern Graphics



Matchl Copyright © 2003-2017 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany

7.3 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας

Μετρήσεις dc μαγνήτισης με το μαγνητόμετρο SQUID

Το SQUID, μαγνητόμετρο υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής, είναι ένα όργανο με το οποίο μετράται η μαγνήτιση (μαγνητική επιδεκτικότητα) ενός υλικού, όταν αυτό βρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Με το όργανο αυτό δίνεται η δυνατότητα γρήγορης και εύκολης μέτρησης των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός υλικού σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και μαγνητικών πεδίων. Αυτό οφείλεται στο ότι το SQUID έχει τον ρόλο ενισχυτή-πολλαπλασιαστή στο μοντέλο MPMS. Στο συγκεκριμένο μοντέλο του μαγνητόμετρου τα αποτελέσματα εκφράζονται σε emu στο ηλεκτρομαγνητικό σύστημα μονάδων. Το MPMS σχεδιάστηκε για τη λεπτομερή και ακριβή μέτρηση των μαγνητικών ιδιοτήτων μικρών ποσοτήτων του προς μέτρηση υλικού. Οι απαραίτητες συνθήκες που πρέπει να επικρατούν όταν πραγματοποιούνται μετρήσεις σε υπεραγώγιμο περιβάλλον είναι ακραίες. Η θερμοκρασία πλησιάζει το απόλυτο μηδέν, με χρήση υγρού ηλίου, ανωμαλίες μπορεί να δημιουργηθούν λόγω των υλικών κατασκευής του μηχανολογικού εξοπλισμού και το σύστημα ανίχνευσης πρέπει να είναι πολύ ευαίσθητο ώστε να μπορεί να ανιχνεύσει επακριβώς τις μεταβολές μέσω ενός ήδη υπάρχοντος αρχείου βιβλιογραφίας γνωστών μαγνητικών μεταβολών. [5]

Το μοντέλο του SQUID στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι της αμερικάνικης κατασκευάστριας εταιρίας Quantum Design.

Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζονται παρακάτω.

- Μέγιστη ένταση μαγνητικού πεδίου: 5 Tesla
- Ψυκτικό μέσο: Υγρό He
- Τελική θερμοκρασία: 5 K
- Όριο ευαισθησίας: 10^{-3} emu
- Θερμοκρασιακό εύρος μετρήσεων: 5-110 K, μέτρηση ανά 5 K



Το SQUID της εταιρίας Quantum Design.

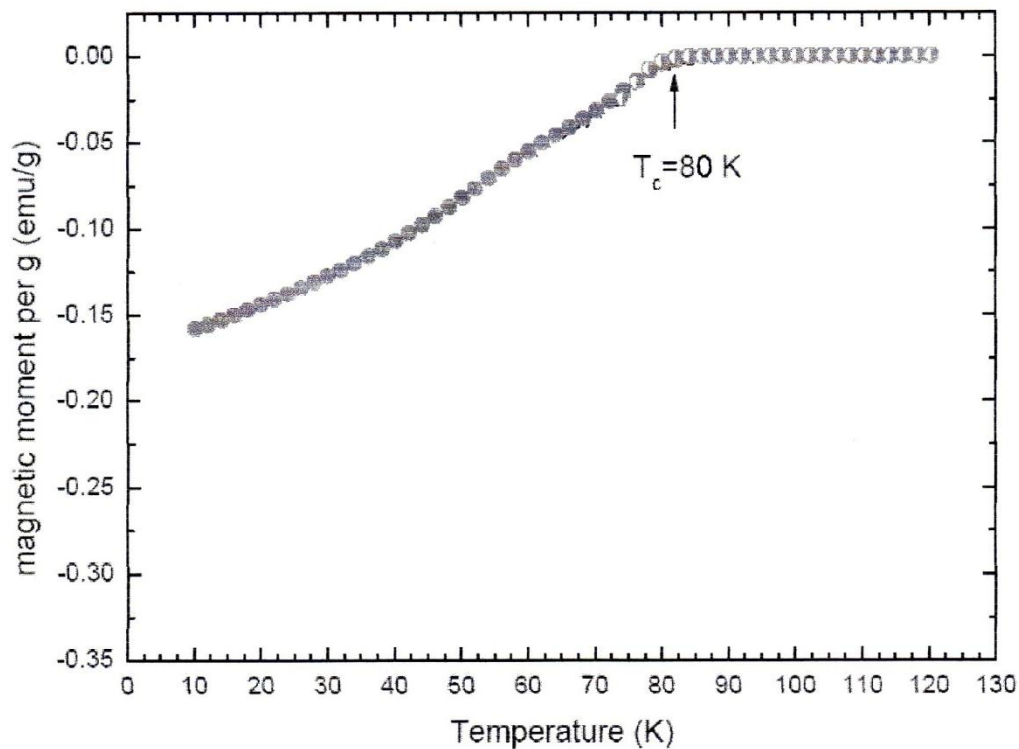
Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας με το μαγνητόμετρο SQUID, έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών 'Δημόκριτος'.

Για να χαρακτηριστεί ένα δείγμα ως υπεραγώγιμο μέσω της συγκεκριμένης μέτρησης, πρέπει οι τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας να είναι αρνητικές σε όλο το εύρος της πτώσης της θερμοκρασίας και η καμπύλη να χαρακτηρίζεται από σχετικά κάθετη πτώση στη θερμοκρασία μετάβασης του υπεραγώγιμου δείγματος.

Ακολούθως παρατίθενται τα χαρακτηριστικά διαγράμματα της μέτρησης της dc μαγνήτισης των παραγόμενων κόνεων του υπεραγωγού Bi-2212, ανάλογα με τον τρόπο και τη μέθοδο παρασκευής τους.

7.3.1 Μέτρηση dc μαγνήτισης υπεραγώγιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α

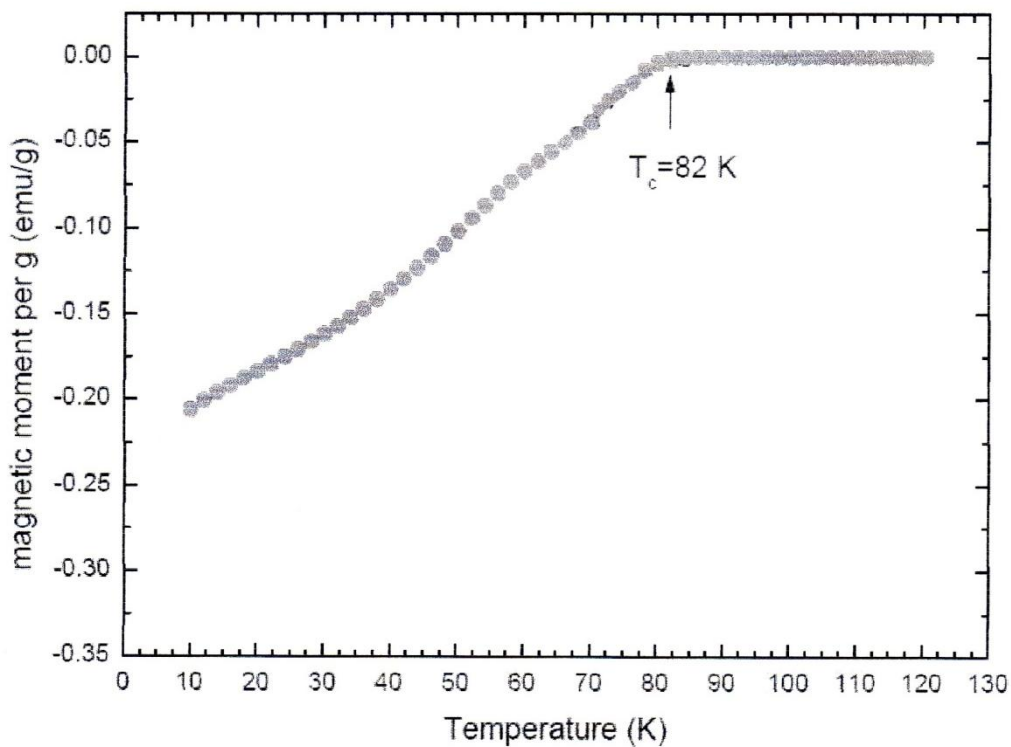
Στο παρακάτω διάγραμμα, απεικονίζεται η μέτρηση της dc μαγνήτισης της σκόνης που παράχθηκε με τη μέθοδο του ενός βήματος μετά από χρόνο έψησης 96 ωρών. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει η επίτευξη του σχηματισμού της υπεραγώγιμης 2212 φάσης στο δείγμα, αφού η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι περίπου $T_c=80K$. Το μικρό όμως μέγεθος της μαγνήτισης του δείγματος, καθώς και το μεγάλο εύρος μετάβασης, $\Delta T_c=30K$, φανερώνει ότι το ποσοστό της υπεραγώγιμης 2212 φάσης στο δείγμα είναι μικρό. Η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού παρασιτικών φάσεων στο δείγμα όπως της 2201, είχε διαπιστωθεί και με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτινών X.



Μαγνήτιση σκόνης BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 96h με τη μέθοδο του ενός βήματος.

7.3.2 Μέτρηση dc μαγνήτισης υπεραγωγίσιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα B

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, απεικονίζεται η μέτρηση της dc μαγνήτισης της σκόνης που παράχθηκε με τη μέθοδο των δύο βημάτων μετά από έψηση 48 ωρών.

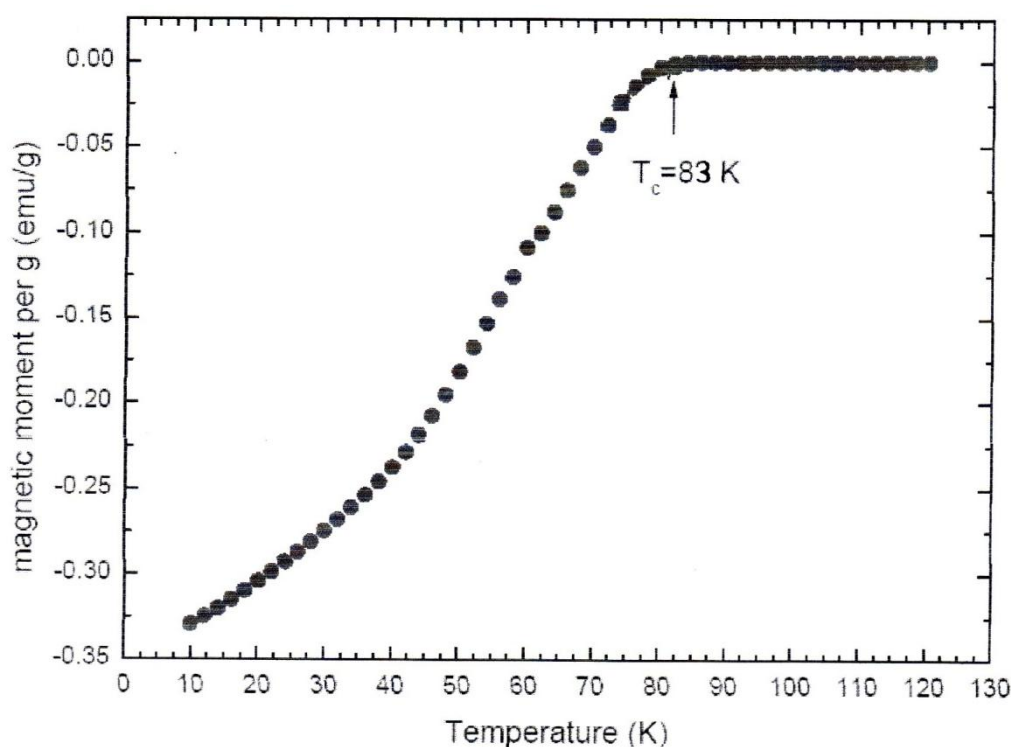


Μαγνήτιση σκόνης BSCCO μετά από χρόνο αντίδρασης 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων.

Η σκόνη, όπως φαίνεται, παρουσιάζει μεγαλύτερο μέγεθος μαγνητικής απόκρισης σε σχέση με αυτό της μεθόδου του ενός βήματος, δηλαδή μεγαλύτερο μέγεθος μαγνήτισης, μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος μετάβασης $\Delta T_c=15\text{K}$, καθώς επίσης και η κρίσιμη θερμοκρασία του δείγματος αυξήθηκε και είναι τώρα $T_c=82\text{K}$. Δηλαδή, η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών διαγραμμάτων των δύο μεθόδων, έγκειται κυρίως στο εύρος μετάβασης, ($\Delta T_c=30\text{K}$ για τη μέθοδο του ενός βήματος, $\Delta T_c=15\text{K}$ για τη μέθοδο των δύο βημάτων), στο μέγεθος της μαγνήτισης που είναι μεγαλύτερη για τη μέθοδο των δύο βημάτων, αλλά κυρίως στην αυξημένη κρίσιμη θερμοκρασία της μεθόδου των δύο βημάτων. Το γεγονός της πιο απότομης μετάβασης από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση, στη σκόνη των δύο βημάτων και του μεγαλύτερου μεγέθους της μαγνήτισης, αποδίδεται στο γεγονός ότι έχει σημαντικά μικρότερο ποσοστό της παρασιτικής 2201 φάσης από αυτό της μεθόδου του ενός βήματος.

7.3.3 Μέτρηση dc μαγνήτισης υπεραγώγιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Γ

Στο παρακάτω διάγραμμα, απεικονίζεται η μέτρηση της dc μαγνήτισης της σκόνης που παράχθηκε με τη μέθοδο των τριών βημάτων, που αποτελεί βελτιστοποίηση της μεθόδου των δύο βημάτων, μετά από χρόνο έψησης 72 ωρών. Μετά τη συμπίεση της σκόνης των δύο βημάτων σε παστίλιες και έψηση αυτών, το μέγεθος της μαγνητικής απόκρισης αυξάνεται πάρα πολύ σε σχέση με το μέγεθος της μαγνήτισης της σκόνης με τη μέθοδο των δύο βημάτων που δεν έχει υποστεί συμπίεση και έψηση, ενώ παράλληλα, η κρίσιμη θερμοκρασία του δείγματος αυξήθηκε περαιτέρω στους 83K. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στη καλύτερη πυροσυσσωμάτωση της σκόνης με αποτέλεσμα, την βελτίωση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων της.



Μαγνήτιση σκόνης BSCCO για χρόνο αντίδρασης 72h με τη μέθοδο των τριών βημάτων.

Δηλαδή, η διαφορά μεταξύ των τριών διαγραμμάτων των μεθόδων παρασκευής, έγκειται κυρίως στο θερμοκρασιακό εύρος μετάβασης, στο μέγεθος της μαγνήτισης και κυρίως στην τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας. Με τη μέθοδο των τριών βημάτων, το θερμοκρασιακό εύρος μετάβασης μειώνεται περαιτέρω και είναι $\Delta T_c=10K$, το μέγεθος της μαγνήτισης αυξάνεται θεαματικά σε σχέση με αυτό των δύο προηγούμενων μεθόδων και το σημαντικότερο, υπάρχει και αύξηση στην κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης. Και εδώ, η πιο απότομη μετάβαση από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση, στη σκόνη των τριών βημάτων καθώς και το μεγαλύτερο μέγεθος της μαγνήτισης, αποδίδεται στο γεγονός ότι έχει σημαντικά μικρότερο ποσοστό της παρασιτικής 2201 φάσης και αποδεικνύει την αρκετά μεγάλη καθαρότητα και ομοιογένεια του δείγματος. Στο ίδιο συμπέρασμα είχαμε καταλήξει και με τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό του δείγματος με τη μέθοδο XRD.

7.3.4 Βρόχος υστέρησης – υπολογισμός κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c

Η τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c υπολογίζεται μέσω των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας του προς μέτρηση δείγματος όταν σε αυτό επιδρούν μαγνητικά πεδία των οποίων μεταβάλλεται η ένταση για σταθερή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο σχηματίζουν έναν βρόχο υστέρησης. Για τη μέτρηση του βρόχου υστέρησης σε μία θερμοκρασία, το δείγμα ψύχεται στη θερμοκρασία αυτή απουσία πεδίου. Ακολούθως το πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στην επιφάνεια του, αυξανόμενο κατά βήματα και σε κάθε βήμα καταγράφεται η μαγνητική ροπή.

Λαμβάνοντας τώρα σημεία από το βρόχο αυτό και εφαρμόζοντας τους παρακάτω τύπους, μπορούμε να υπολογίσουμε έμμεσα την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υπεραγωγού.

$$m_{irr} = (m^+ - m^-) / 2$$

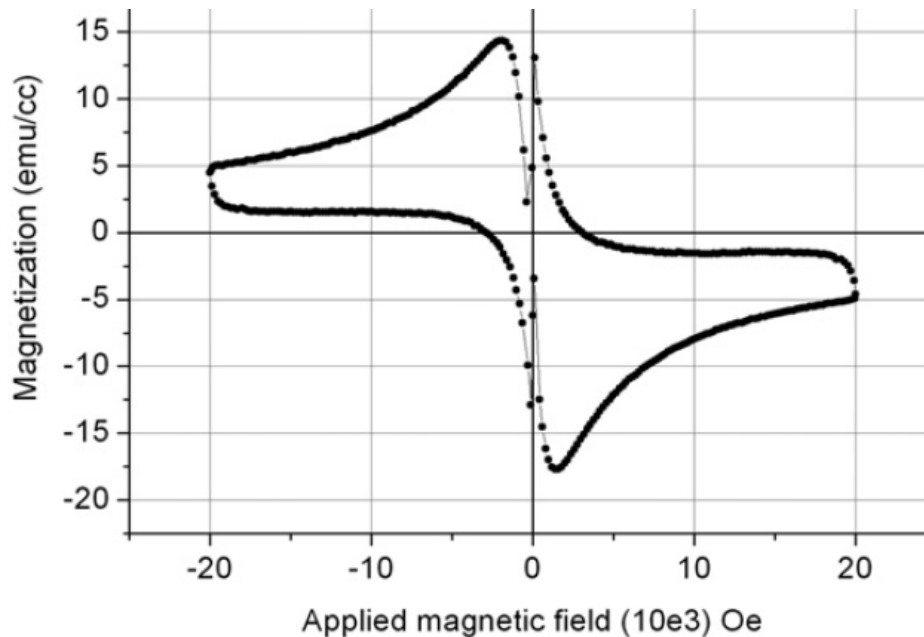
$$J_c = 4\pi m_{irr} / (10d)$$

Όπου: m^+ είναι σημείο του ανερχόμενου τμήματος του βρόχου, m^- είναι σημείο του κατερχόμενου τμήματος του βρόχου και d είναι η διάμετρος του δειγματοφορέα.

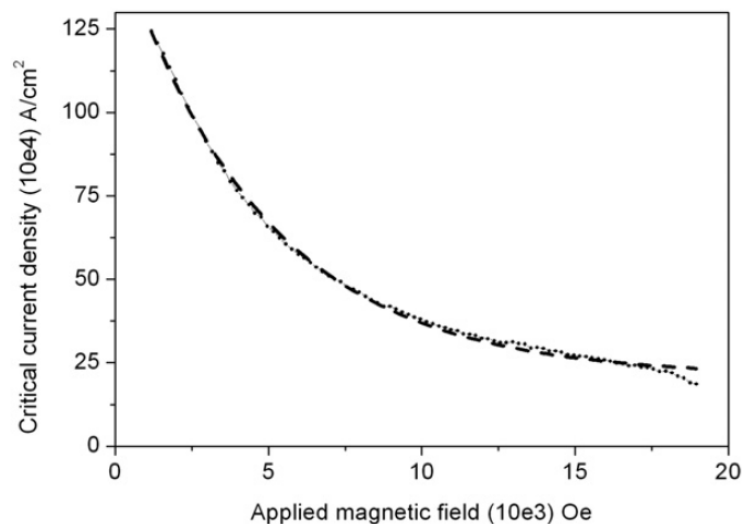
Οι παραπάνω σχέσεις αποτελούν το μαθηματικό μοντέλο του Bean.

Για να υπολογίσουμε λοιπόν την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, υπολογίστηκε ο βρόχος της μαγνητικής υστέρησης της υπεραγώγιμης κόνεως που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των τριών βημάτων. Το δείγμα ψύχθηκε στη θερμοκρασία των 5K απουσία πεδίου και στη συνέχεια εφαρμόστηκε μαγνητικό πεδίο κάθετα στην επιφάνειά του, από -2 Tesla έως +2 Tesla, αυξανόμενο κατά βήματα με ρυθμό 10mTesla/sec. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του μαθηματικού μοντέλου του Bean, υπολογίστηκε η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος. Σύμφωνα με το μαθηματικό μοντέλο του Bean, το πλάτος του βρόχου υστέρησης σε κάθε τιμή μαγνήτισης, είναι ανάλογο με την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος.

Ακολουθως παρατίθεται ο βρόχος υστέρησης της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 στους 5K, που παρασκευάσθηκε με τη μέθοδο των τριών βημάτων καθώς και το διάγραμμα της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου.



Βρόχος μαγνητικής υστέρησης στους 5K για πεδίο από -2T έως +2T ($10e=10^4$ Tesla).



Κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου στους 5K.

Συνεπώς, σύμφωνα με τον παραπάνω βρόχο υστέρησης καθώς και με τη βοήθεια του μαθηματικού μοντέλου του Bean, υπολογίζεται η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και αναπαρίσταται γραφικά συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου, στο παραπάνω σχήμα. Όπως έχουμε πει, το πλάτος του βρόχου υστέρησης είναι ανάλογο με την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, γεγονός που φαίνεται στο παραπάνω γράφημα. Έτσι, η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος υπολογίστηκε πως είναι της τάξης των 10^6 A/cm² στους 5K.

7.4 Μετρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης ερευνάται η μορφολογία και η ομοιογένεια των κόκκων των υπεραγωγίων κόνεων, καθώς και η κοκκομετρία των υπεραγωγίων υλικών, δηλαδή ο προσανατολισμός, το σχήμα και το μέσο μέγεθος των κόκκων των παραγόμενων κόνεων.

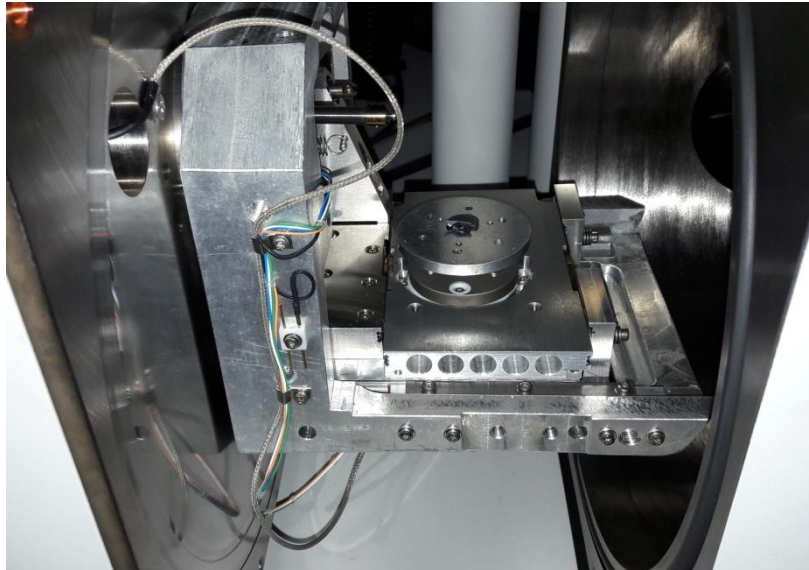
Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο NOVA NANOSEM 230. Το παρόν σύστημα, είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζονται παρακάτω.

- Δυνατότητα μεγέθυνσης: 10 – 300.000 φορές
- Διακριτική ικανότητα: 0.5 nm (WD=8mm, 30Kv/s)



Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

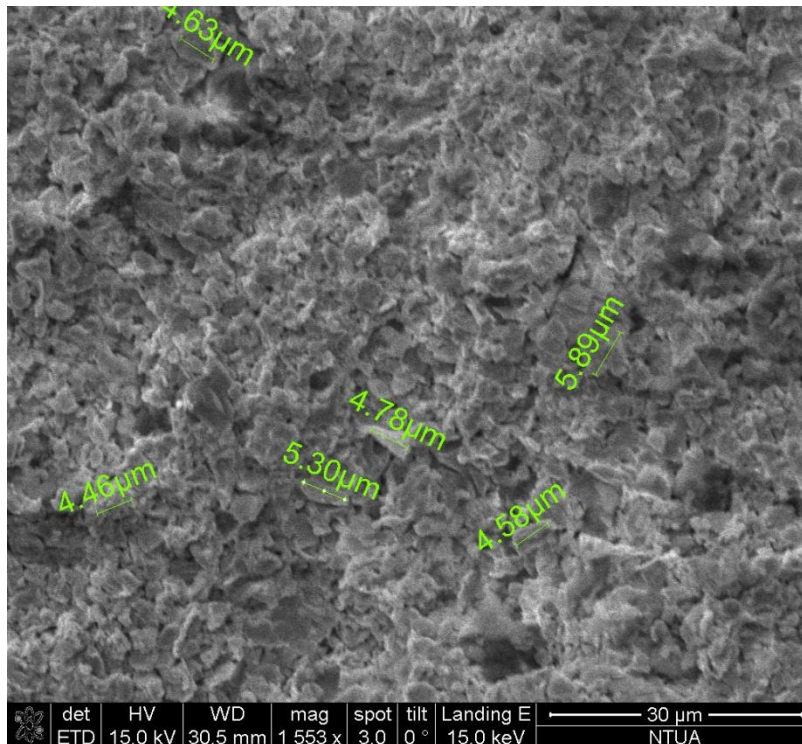
Οι μετρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), έγιναν στον τομέα Φυσικής της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, του ΕΜΠ.



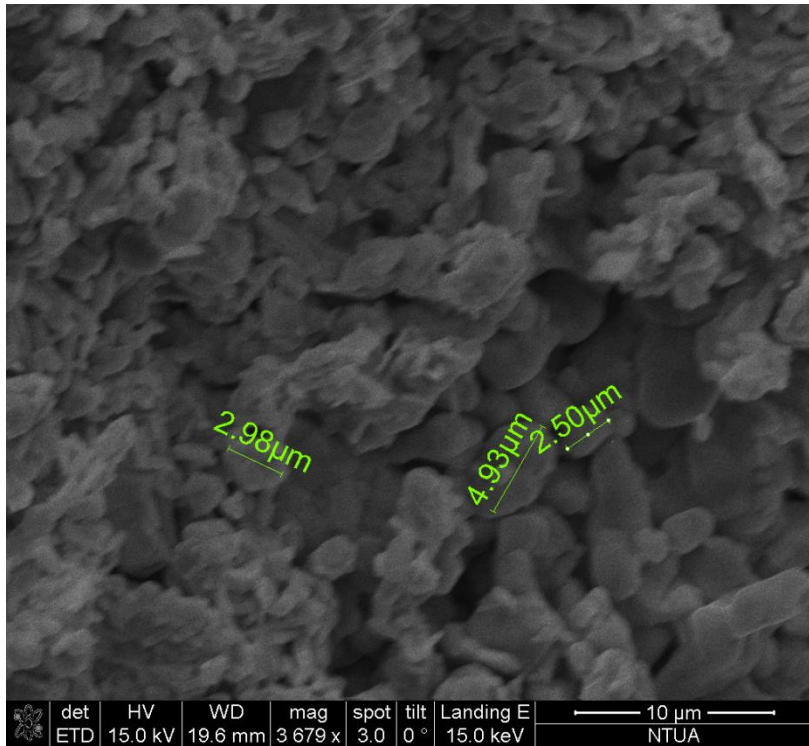
Ανοιχτός θάλαμος εισαγωγής του δείγματος στο SEM.

Στόχος κατά την παρασκευή των κόνεων, είναι η παραλαβή κόνεων με στενή κατανομή κοκκομετρικής καμπύλης και κυρίως με μικρό μέγεθος κόκκων. Η μέτρηση του μέσου μεγέθους των κόκκων πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και οι φωτογραφίες των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις τρεις διαφορετικές μεθόδους παραγωγής, φαίνονται παρακάτω.

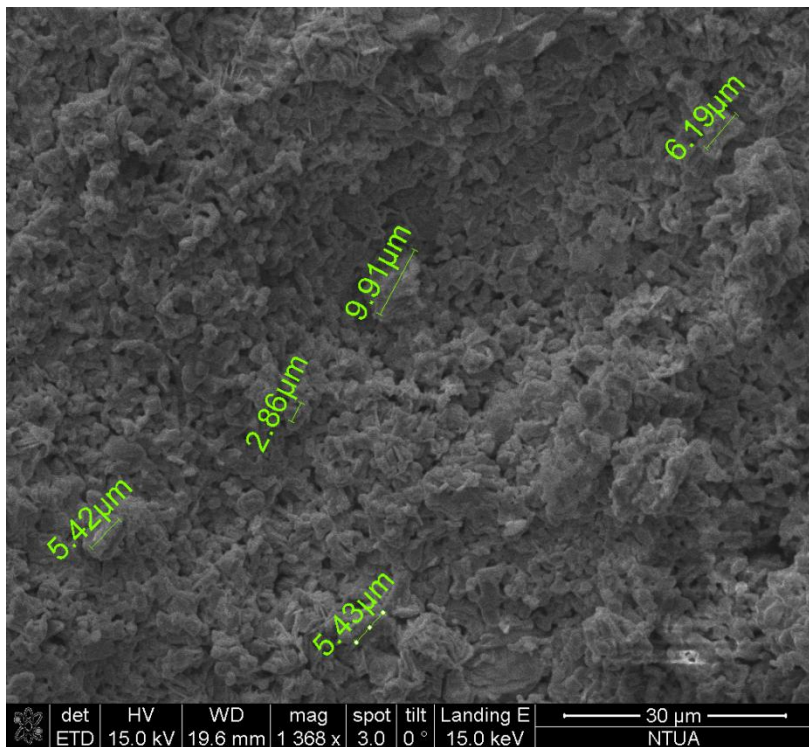
7.4.1 Μέτρηση με το SEM της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Α



Σκόνη BSCCO μετά από έγνηση 24h με τη μέθοδο του ενός βήματος. Μεγέθυνση x1500.

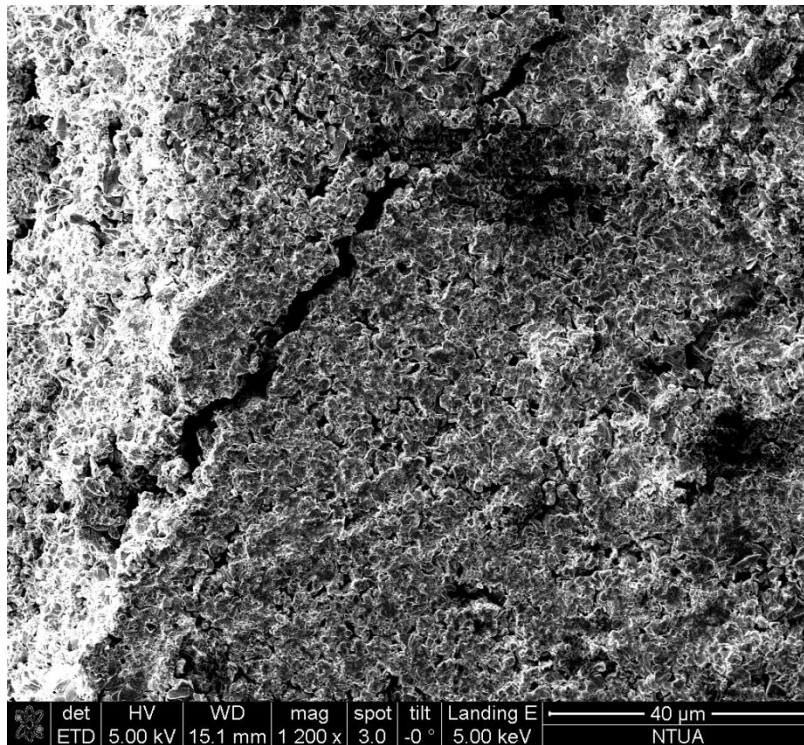


Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 96h με τη μέθοδο του ενός βήματος. Μεγέθυνση x3700.

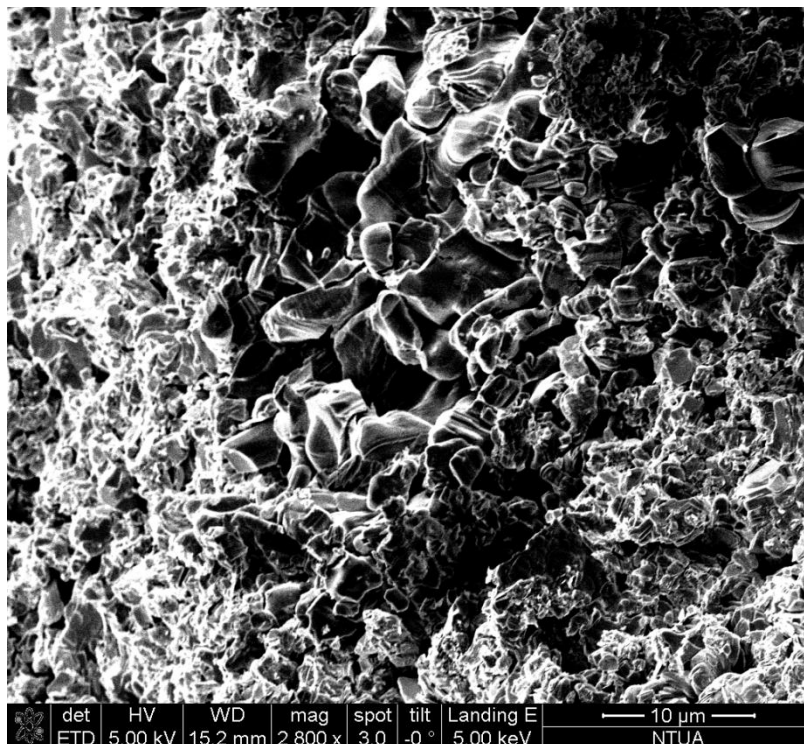


Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 96h με τη μέθοδο του ενός βήματος. Μεγέθυνση x1400.

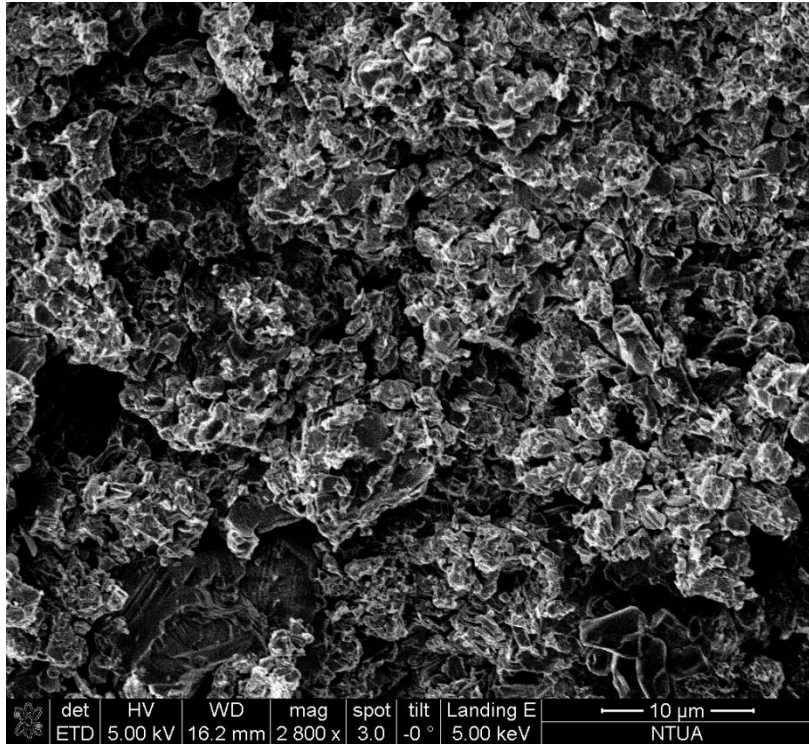
7.4.2 Μέτρηση με το SEM της υπεραγωγίμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Β



Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων. Μεγέθυνση x1200.

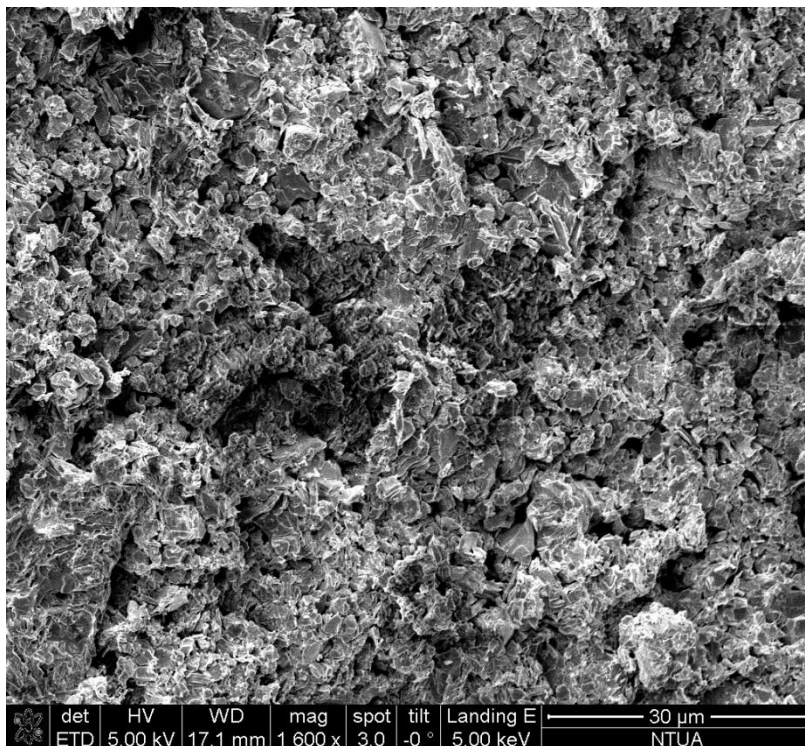


Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων. Μεγέθυνση x2800.

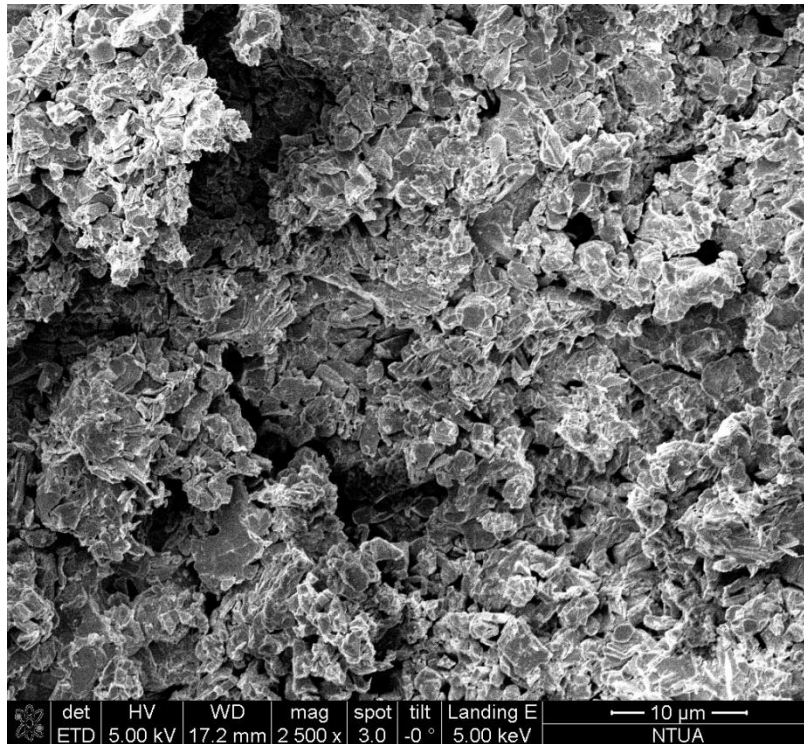


Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων. Μεγέθυνση x2800.

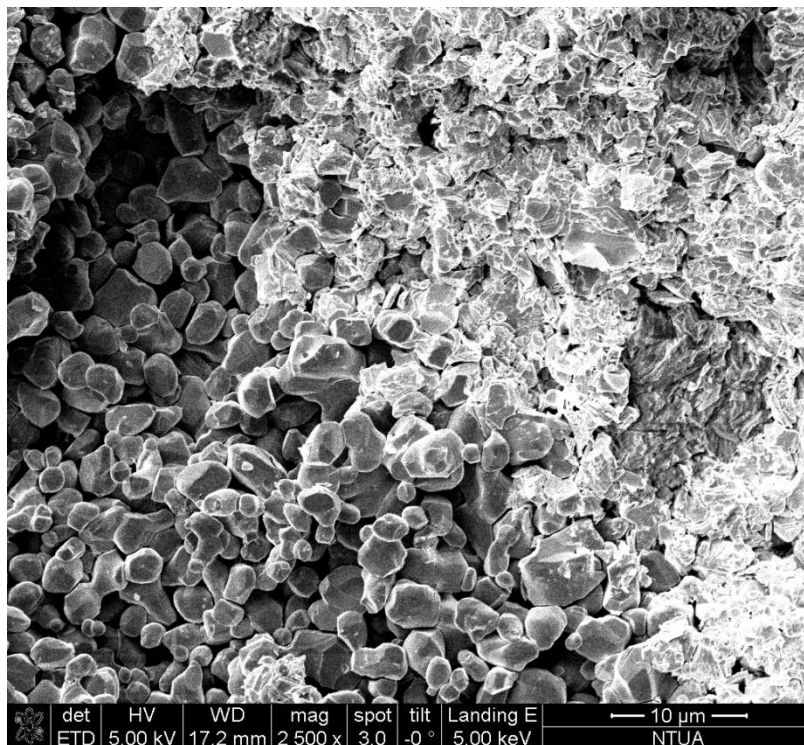
7.4.3 Μέτρηση με το SEM της υπεραγώγιμης κόνεως Bi-2212 - Δείγμα Γ



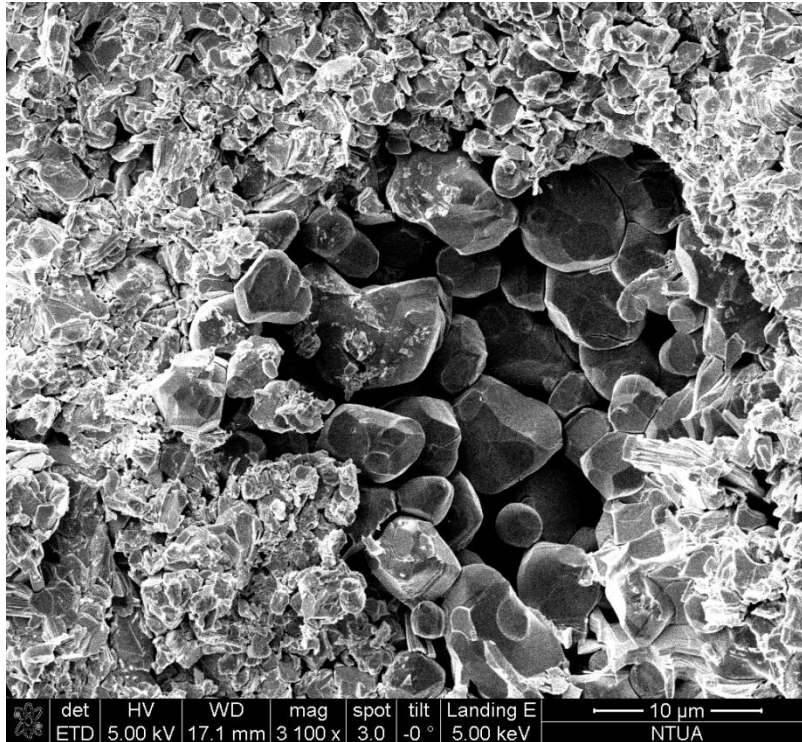
Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 72h με τη μέθοδο των τριών βημάτων. Μεγέθυνση x1600.



Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 72h με τη μέθοδο των τριών βημάτων. Μεγέθυνση x2500.



Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 72h με τη μέθοδο των τριών βημάτων. Μεγέθυνση x2500.



Σκόνη BSCCO μετά από έψηση 72h με τη μέθοδο των τριών βημάτων. Μεγέθυνση x3100.

7.4.4 Ανάλυση των εικόνων

Όπως προκύπτει από τις ανωτέρω εικόνες, το δείγμα της υπεραγώγιμης κόνεως των 24h με τη μέθοδο του ενός βήματος, παρουσιάζει μεγάλο εύρος κοκκομετρίας και το μέγεθος των κόκκων ποικίλει από 5-8μm. Από το δείγμα αυτό προκύπτει ότι η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης της σκόνης δεν έχει ολοκληρωθεί. Στο δείγμα των 96h, η πυροσυσσωμάτωση έχει προχωρήσει και η μέση κοκκομετρία είναι μικρότερη, της τάξης 2-6μm. Παρατηρείται επίσης ο σχηματισμός τοπικών συσσωματωμάτων.

Το δείγμα της σκόνης των 48h με τη μέθοδο των δύο βημάτων, παρουσιάζει επίσης μείωση του μέσου μεγέθους των κόκκων, περίπου 3-5μm και πιο ομοιόμορφη κοκκομετρία. Στο δείγμα αυτό παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό η δημιουργία συσσωματωμάτων και η μείωση του αριθμού των πόρων, γεγονός που υποδεικνύει ότι η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης έχει προχωρήσει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό.

Τέλος, στο δείγμα της σκόνης με συνολικό χρόνο έψησης 72 ώρες με συμπίεση, που προκύπτει με τη μέθοδο των τριών βημάτων, προκύπτει ο σχηματισμός κόκκων με μειωμένο μέσο μέγεθος, πάλι 3-5μm. Η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης έχει ολοκληρωθεί σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό. Οι κρύσταλλοι του δείγματος αυτού σε σχέση με τα δείγματα των δύο προηγούμενων μεθόδων, είναι πιο πυκνοί και περισσότερο ομοιόμορφοι.

Συμπερασματικά, και οι τρεις μέθοδοι παρασκευής της υπεραγωγίμης κόνεως της φάσης Bi-2212, οδηγούν σε σκόνες με ομοιογένεια και ομοιόμορφη και στενή κοκκομετρική κατανομή, δηλαδή μικρό μέγεθος των κόκκων. Οι σκόνες όμως που προέρχονται από τη μέθοδο των δύο και κυρίως των τριών βημάτων, είναι καλύτερα πυροσυσσωματωμένες και έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα, γεγονός που βελτιώνει τις υπεραγωγίμες ιδιότητες τους.

Σε γενικές γραμμές λοιπόν, σε όλα σχεδόν τα δείγματα παρατηρήθηκαν ευδιάκριτοι, μεγάλοι και καλά διαμορφωμένοι κόκκοι, με παρόμοια δομή, παρόμοια ανάπτυξη κρυστάλλων, με μεγάλο ποσοστό ομοιογένειας και μεγάλη πυκνότητα, χωρίς ιδιαίτερα κενές περιοχές στο εσωτερικό τους.

7.4.5 Γενικά συμπεράσματα

Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από τις μέχρις αυτό το σημείο μετρήσεις, δηλαδή μετρήσεις με XRD, SQUID και SEM, είναι πως οι σκόνες που παράχθηκαν και με τις τρεις μεθόδους, παρουσίασαν τιμή κρίσιμης θερμοκρασίας πολύ κοντά στη βιβλιογραφικά αναμενόμενη, δηλαδή στο εύρος των 75-85 K για την 2212 φάση. Οι σκόνες όμως που παράγονται με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε δύο και κυρίως τρία βήματα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη καθαρότητα και ομοιογένεια, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X. Επιπρόσθετα, οι σκόνες των δύο και κυρίως των τριών βημάτων, έχουν υποστεί καλλίτερη πυροσυσσωμάτωση με αποτέλεσμα να έχουν πιο πυκνή και ομοιόμορφη κοκκομετρία, όπως αποδείχτηκε από την μελέτη της μικροδομής τους με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και το γεγονός αυτό βελτιώνει τις υπεραγωγίμες ιδιότητες των κόνεων. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της μεθόδου των δύο και των τριών βημάτων, είναι το σύντομο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ολοκλήρωση τους, με αποτέλεσμα να γίνονται οικονομικότερες από την μέθοδο του ενός βήματος.

Για τους λόγους αυτούς, η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης σε δύο και τρία βήματα, θεωρείται καταλληλότερη για την παραγωγή της υπεραγωγίμης κόνεως της φάσης Bi-2212.

7.5 Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης

Μετρήσεις με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων (four points resistivity method)

Καθώς ένας υπεραγωγός μεταπίπτει από την κανονική στην υπεραγωγίμη κατάσταση, η αντίστασή του μηδενίζεται. Με την εφαρμογή σταθερού ρεύματος στα άκρα ενός ορθογωνικής διατομής δοκιμίου, τη μέτρηση της πτώσης τάσης που δημιουργείται και την εφαρμογή του νόμου του Ohm, καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της αντίστασης.

$$R = \frac{V}{I}$$

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων και τον καθορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας T_c , χρησιμοποιείται η μέθοδος των τεσσάρων σημείων (four point resistivity probe). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται πάνω σε ορθογωνικής διατομής δοκίμιο τέσσερις αγωγίμες επαφές. Οι επαφές αυτές πρέπει να ισαπέχουν. Το δοκίμιο τροφοδοτείται με σταθερό ρεύμα από τις δύο επαφές, ενώ η πτώση τάσης μετρείται από τις δύο εναπομείνουσες επαφές.

Η διάταξη μέτρησης της ειδικής αντίστασης, περιλαμβάνει τον ακόλουθο εξοπλισμό:

-Πηγή συνεχούς ρεύματος (τροφοδοτικό), το μοντέλο 224 Programmable Current Source της Keithley U.K. Ένταση ρεύματος από $-101.00 \cdot 10^{-3}$ A έως $+101.00 \cdot 10^{-3}$ A.

-Ψηφιακό πολύμετρο, με υποδοχή για θερμοστοιχείο, το μοντέλο 2000 Multimeter της Keithley U.K.

-Δειγματοφορέα με ενσωματωμένο θερμοστοιχείο Ροδίου (Rh), το μοντέλο SRH 9 (Sample Rod) μαζί με το θερμοστοιχείο TSRW (Temperature Sensor) της Oxford Instruments U. K.

-Καλώδια σύνδεσης (χαμηλού θορύβου) του δειγματοφορέα με το πολύμετρο και την πηγή συνεχούς ρεύματος, το μοντέλο RG147 (50 Ohm), που καταλήγουν σε επίχρυσα βύσματα (χαμηλού θορύβου), το μοντέλο RS 456-289 της RS-Components.

-Υάλινο σωλήνα τύπου Pyrex με άνοιγμα υποδοχής λαστιχένιου σωληνάριου στο πλευρικό του τοίχωμα. Στο σωλήνα αυτό τοποθετείται ο δειγματοφορέας μαζί με το δείγμα, προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις του δείγματος κατά την διάρκεια της ψύξης. Οι διαστάσεις του σωλήνα είναι 45cm μήκος και 6cm διάμετρος.

-Δοχείο DEWAR, της Isotherm για την εισαγωγή υγρού αζώτου, ως ψυκτικού μέσου.

-Φιάλη αερίου ηλίου που χρησιμοποιείται για καλύτερη θερμική αγωγιμότητα, όταν ψύχεται το δείγμα που βρίσκεται μέσα στο γυάλινο σωλήνα απουσία αέρα (στο κενό).

-Το σύστημα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Οι μετρήσεις με την ανωτέρω διάταξη για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης του υπεραγωγίμου δείγματος σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου, έγιναν στο εργαστήριο Ανοργάνου και Αναλυτικής χημείας, στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Το υγρό άζωτο το προμηθευτήκαμε από τον τομέα Φυσικής της σχολής Ε.Μ.Φ.Ε. ΕΜΠ.

Κατά τις μετρήσεις με την διάταξη της ειδικής αντίστασης, το προς μέτρηση δείγμα που βρίσκεται σε συμπιεσμένη μορφή, προσαρμόζεται στον δειγματοφορέα της διάταξης. Στην συνέχεια, γίνονται οι κατάλληλες επαφές στο δείγμα με την πηγή συνεχούς ρεύματος και το πολύμετρο. Διοχετεύεται ρεύμα στο δείγμα και μετράται, μέσω του πολυμέτρου, η τάση του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Κατά την σύνδεση των επαφών, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή, ώστε οι χάλκινες επαφές του δειγματοφορέα να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, γιατί έτσι το κύκλωμα βραχυκυκλώνει. Επίσης, κάτω από το δείγμα τοποθετείται μήκα, ηλεκτρικό μονωτικό υλικό με πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα, έτσι ώστε να μην υπάρχουν τυχόν παρεμβολές από το ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό του δειγματοφορέα κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Ένα άλλο σημείο στο οποίο πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη σύνδεση του δείγματος με τις χάλκινες επαφές του δειγματοφορέα, είναι οι θόρυβοι που είναι πιθανόν να δημιουργηθούν λόγω της σύνδεσης διαφορετικών υλικών μεταξύ τους και κυρίως λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας των δειγμάτων και εξαιτίας των καλωδίων του συστήματος. Οι θόρυβοι από τα καλώδια έχουν εξασφαλιστεί να είναι ελάχιστοι, διότι τα καλώδια του συστήματος καθώς και οι συνδέσεις τους με το σύστημα (βύσματα), είναι χαμηλού θορύβου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Άρα, θόρυβοι κατά την μέτρηση μπορεί να προκύψουν από τη σύνδεση του δείγματος. Για τη μείωση των θορύβων αυτών, συνιστάται να λειαινείται η επιφάνεια του δείγματος με λεπτό γυαλόχαρτο και στην συνέχεια να βιδώνονται οι χάλκινες συνδέσεις του δειγματοφορέα, ενώ μετράται συνέχεια με ένα απλό βολτόμετρο, η ωμική αντίσταση των επαφών, έτσι ώστε αυτή να είναι από μερικά Ohm μέχρι τρεις-τέσσερις δεκάδες Ohm. [5]

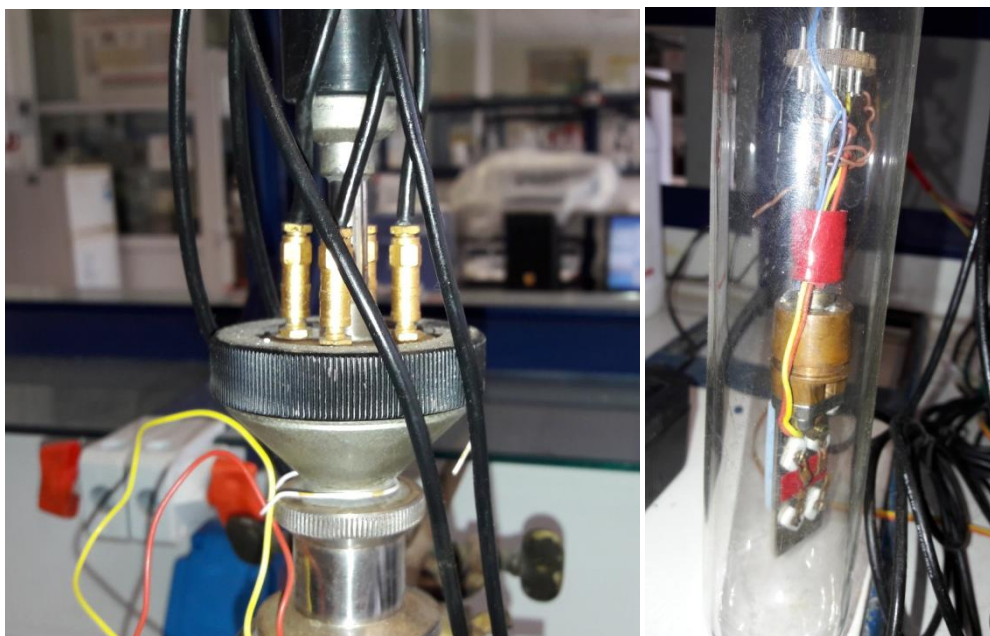
Μετά την σύνδεση, είναι δυνατή η μέτρηση της ειδικής αντίστασης. Εφόσον όμως θα γίνεται καταγραφή της τάσης στα άκρα του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, θα πρέπει το σύστημα να είναι εφοδιασμένο με κάποιον ψυκτικό μηχανισμό. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με την εισαγωγή του δειγματοφορέα σε δοχείο Dewar, το οποίο περιέχει υγρό άζωτο. Η άμεση όμως εισαγωγή του δειγματοφορέα σε υγρό άζωτο, θα προκαλέσει φθορές στα καλώδια και στο υλικό του δειγματοφορέα, μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο ζωής του. Για την προστασία του δειγματοφορέα, το σύστημα δειγματοφορέας-δείγμα, εισάγεται σε γυάλινο σωλήνα Pyrex. Στο σωλήνα αυτό, διοχετεύεται αέριο ήλιο έως ότου αυτό αντικαταστήσει τον αέρα που υπάρχει μέσα στον σωλήνα. Στη συνέχεια, κλείνουμε τον σωλήνα, ώστε η διαφυγή του αερίου ηλίου να είναι αδύνατη. Η αντικατάσταση του αέρα από το ήλιο γίνεται προκειμένου να αποφευχθεί η υγραποίηση του αέρα, η οποία θα αλλοίωνε το δείγμα. Ο αέρας έχει θερμοκρασία υγραποίησης 90K, έναντι της θερμοκρασίας υγραποίησης 77K του αζώτου. Αντίθετα, το ήλιο έχει θερμοκρασία υγραποίησης 4 K, πολύ μικρότερη από αυτή του αζώτου, οπότε δεν τίθεται θέμα υγραποίησης του κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Επιπλέον, το αέριο ήλιο εξασφαλίζει και την θερμική αγωγιμότητα μέσα στον σωλήνα, κάτι που δεν θα ήταν δυνατόν με την επιβολή κενού μέσα στον σωλήνα, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αέρας.

Ο σωλήνας Pyrex με τον δειγματοφορέα εισάγεται στο δοχείο Dewar και είναι πλέον δυνατή η μέτρηση της ειδικής αντίστασης. Από την πηγή συνεχούς ρεύματος διοχετεύεται ρεύμα εντάσεως 10^{-3} A και μετράται η αντίστοιχη τάση με το πολύμετρο. Η τάση μετράται για τις διάφορες τιμές της θερμοκρασίας (η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή κατά την μέτρηση), από την θερμοκρασία δωματίου (298 K) μέχρι την θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η ψύξη

του δείγματος καλό είναι να γίνεται σε πολύ αργούς ρυθμούς, διότι γρήγορη ψύξη θα είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία θερμοτάσεων στο δείγμα που παρεμβάλουν στη μέτρηση. Ο αργός ρυθμός ψύξης εξασφαλίζεται με την σταδιακή εισαγωγή του σωλήνα στο δοχείο Dewar.



Πηγή συνεχούς ρεύματος και ψηφιακό πολύμετρο με υποδοχή για θερμοστοιχείο, της Keithley U.K. Θερμοστοιχείο Ροδίου (Rh) TSRW(Temperature Sensor), της Oxford Instrumens U. K.



Καλώδια σύνδεσης χαμηλού θορύβου του δειγματοφορέα με το πολύμετρο και την πηγή συνεχούς ρεύματος, το μοντέλο RG147 (50 Ohm), που καταλήγουν σε επίχρυσα βύσματα (χαμηλού θορύβου), το μοντέλο RS 456-289 της RS-Components. Δειγματοφορέας με ενσωματωμένο θερμοστοιχείο Ροδίου (Rh), το μοντέλο SRH 9 (Sample Rod).



Δοχείο DEWAR, της Isotherm για την εισαγωγή υγρού αζώτου, ως ψυκτικού μέσου.

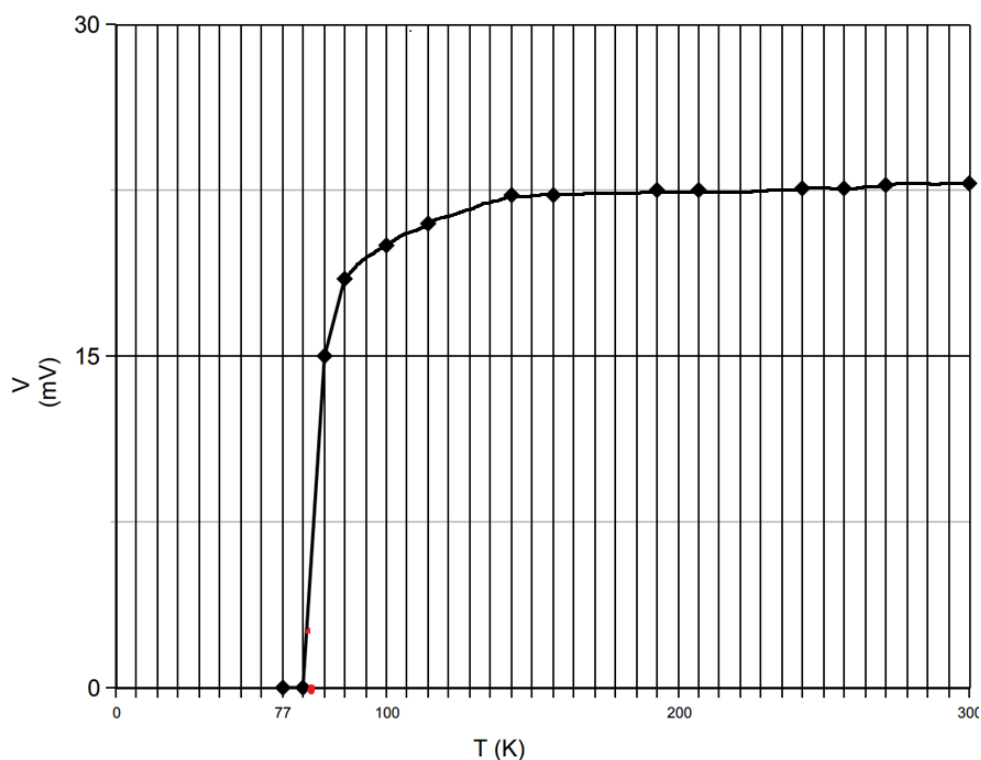


Υάλινος σωλήνας τύπου Pyrex. Ο δειματοφορέας της διάταξης μέτρησης ειδικής αντίστασης, πάνω στον οποίο προσαρμόζεται το προς μέτρηση δείγμα.



Διάταξη μέτρησης της ειδικής αντίστασης.

Στο παρακάτω διάγραμμα, απεικονίζεται η μέτρηση της ειδικής αντίστασης της υπεραγώγιμης κόνεως της φάσης Bi-2212, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των τριών βημάτων, με επεξεργασία των δεδομένων στον Η/Υ με το λογισμικό LabView.

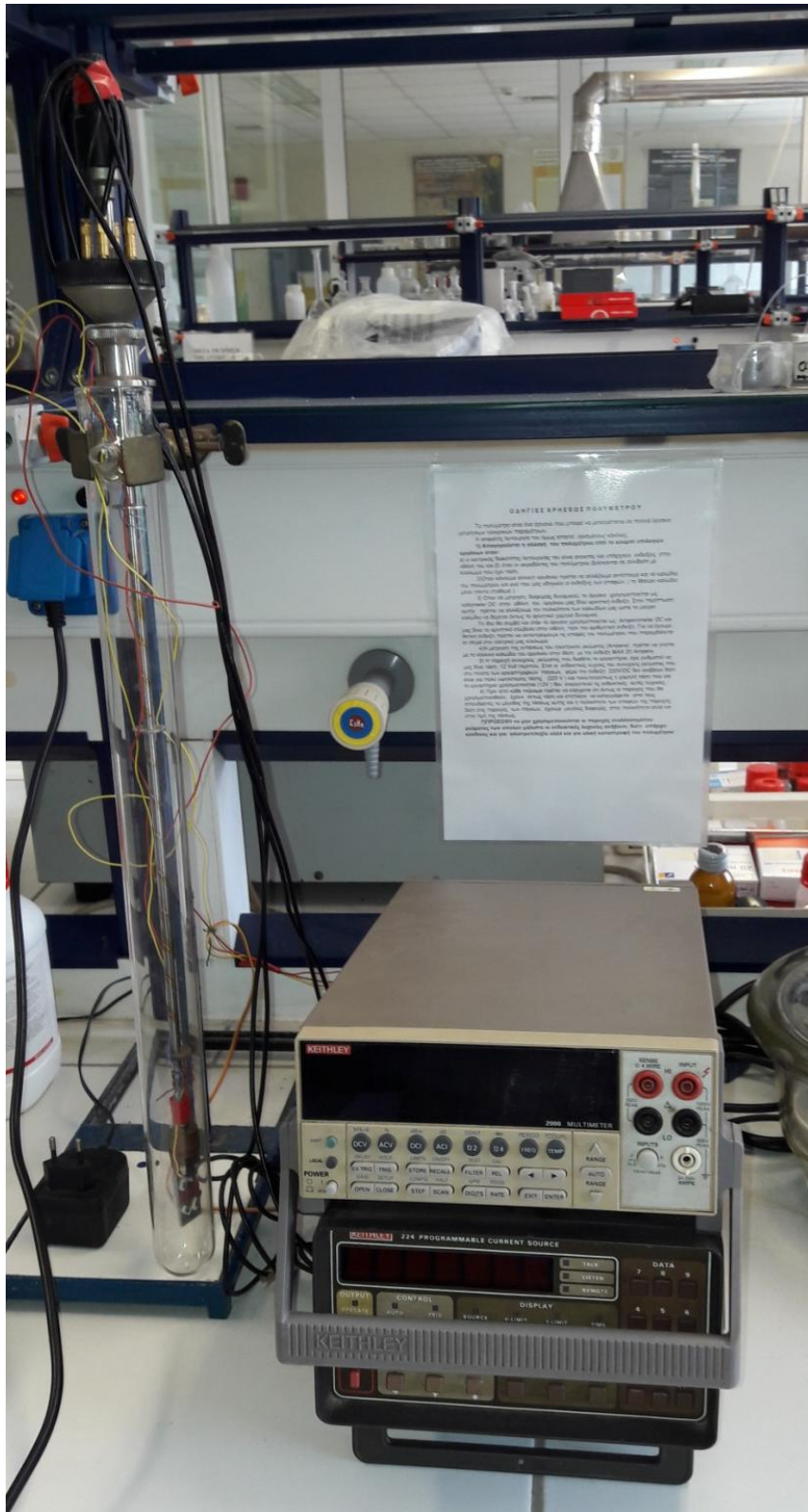


Μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης της υπεραγώγιμης κόνεως BSCCO, που έχει παραχθεί με τη μέθοδο των τριών βημάτων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Όπως προκύπτει από το ανωτέρω διάγραμμα, η σκόνη παρουσιάζει την αναμενόμενη μεταλλική συμπεριφορά, δηλαδή παρατηρείται μείωση της μετρούμενης τάσης με μείωση της θερμοκρασίας, καθώς επίσης και η τάση και συνεπώς η αντίσταση, μηδενίζεται απότομα όταν η θερμοκρασία φθάσει περίπου στους 83K, γεγονός που υποδεικνύει την επίτευξη του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας.

Συνεπώς, εφόσον τα υπεραγώγιμα υλικά στις συνήθεις θερμοκρασίες παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, διοχετεύοντας σε αυτά συνεχές ρεύμα σταθερής έντασης, θα παρουσιαστεί σε αυτά διαφορά δυναμικού λόγω της ωμικής τους αντίστασης, ήτοι: ($V = IR$). Αν όμως το δείγμα ψύχεται συνεχώς, τότε θα παρατηρείται μείωση της διαφοράς δυναμικού, λόγω μείωσης της αντίστασής του, μέχρι μια θερμοκρασία, όπου θα παρατηρηθεί απότομος μηδενισμός της τάσης, λόγω μηδενισμού της ωμικής του αντίστασης εξαιτίας του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας. Η θερμοκρασία αυτή είναι η λεγόμενη κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) του δείγματος. Όλα τα προαναφερόμενα, παρατηρήθηκαν στο ανωτέρω διάγραμμα. Εδώ να επισημάνουμε πως η τάση μετράται για τις διάφορες τιμές της θερμοκρασίας, (η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή κατά την μέτρηση), από την θερμοκρασία δωματίου (298 K) μέχρι και την θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K), που αποτελεί και το μέσο ψύξης μας.

Η κρίσιμη θερμοκρασία των 83K, είχε βρεθεί και με τη μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας της κόνεως, όσον αφορά τη μέθοδο παρασκευής των τριών βημάτων.



Διάταξη μέτρησης ειδικής αντίστασης, στο εργαστήριο Ανοργάνου και Αναλυτικής χημείας.

7.6 Διάταξη επίδειξης μαγνητικής ανύψωσης – Παρατήρηση φαινομένου Meissner

Ο απλούστερος και γρηγορότερος τρόπος για να ελέγξουμε αν το παρασκευασθέν υλικό μας έχει υπεραγωγίμες ιδιότητες, είναι να το υποβάλλουμε σε κρυογενικές συνθήκες και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου και να παρατηρήσουμε αν εκδηλώνεται το φαινόμενο Meissner, δηλαδή η ανύψωση του υπεραγωγίμου δείγματός μας. Γενικότερα, αυτή η μέθοδος δίνει μια ποιοτική πρώτη εικόνα για την επίτευξη της υπεραγωγιμότητας στα παρασκευασθέντα υλικά, πριν προχωρήσουμε σε αναλυτικές μετρήσεις χαρακτηρισμού, οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω. Επίσης, στην περίπτωση μας ενδέχεται η κρίσιμη θερμοκρασία των δειγμάτων της Bi-2212 φάσης να βρίσκεται στην κατώτερη τιμή του εύρους των θεωρητικώς αναμενόμενων θερμοκρασιών για τη συγκεκριμένη φάση, δηλαδή περίπου 75K, από εύρος 75-85K, γεγονός που ποικίλει ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής των υπεραγωγίμων δειγμάτων μας. Έτσι είναι πιθανό να μην παρατηρήσουμε ανύψωση, καθώς η θερμοκρασία του υγρού αζώτου είναι 77K, που σημαίνει πως η αιώρηση παρατηρείται για κρίσιμες θερμοκρασίες των δειγμάτων από 77K και άνω.

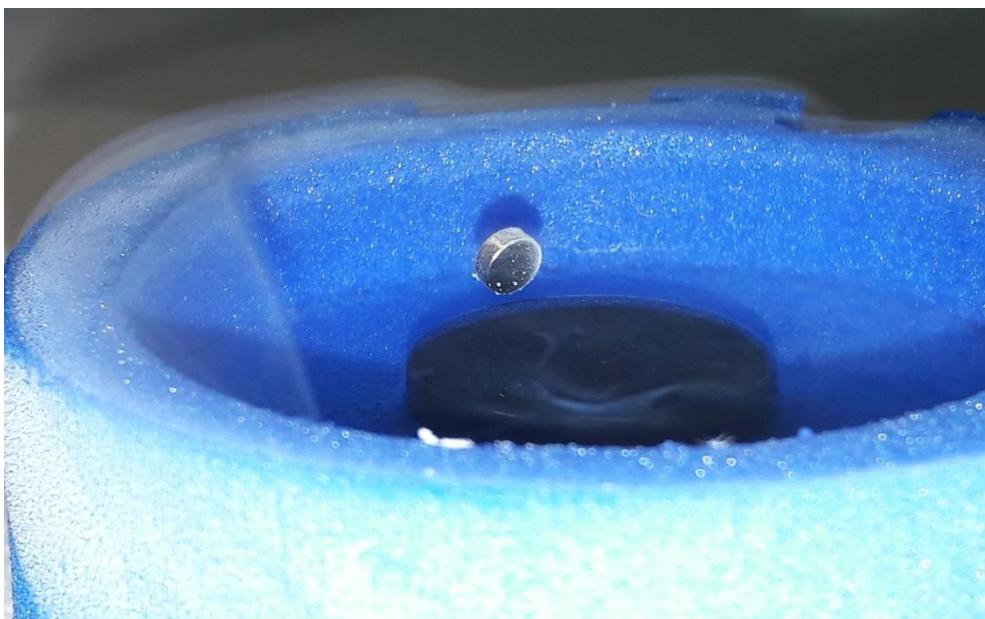
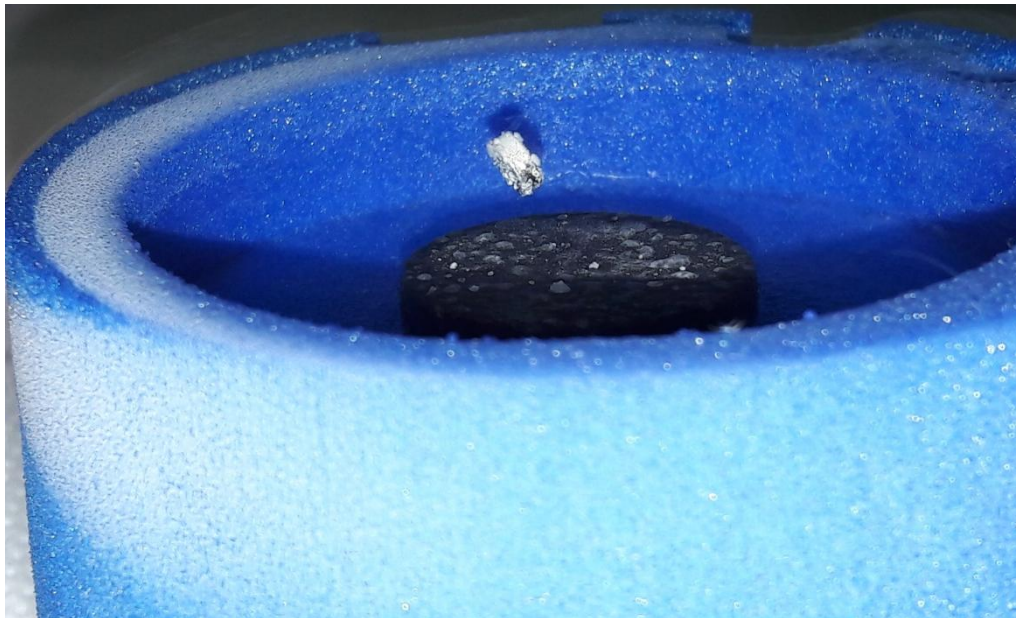
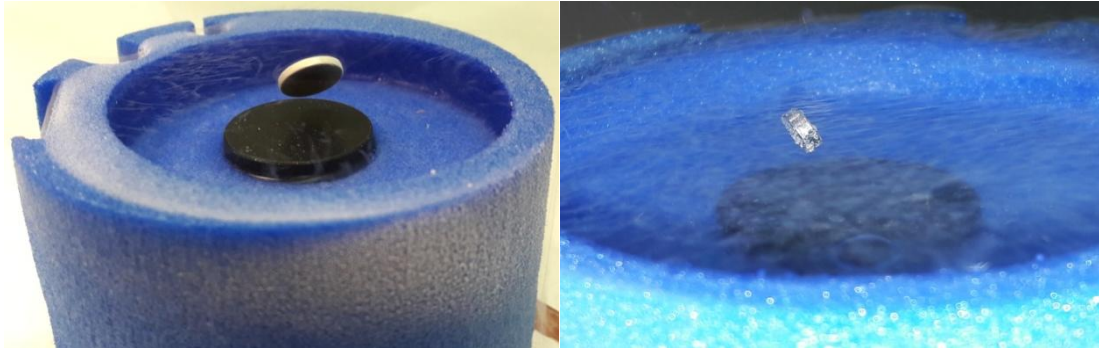
Το δείγμα της υπεραγωγίμης κόνεως-πελλέτας της φάσης Bi-2212, που ελέγξαμε, παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των τριών βημάτων. Αυτό το δείγμα σύμφωνα και με τις ανωτέρω αναλύσεις, παρουσιάζει κρίσιμη θερμοκρασία στους 83K, γεγονός που επιτρέπει την παρατήρηση του φαινομένου Meissner, υπό συνθήκες θερμοκρασίας υγρού αζώτου.

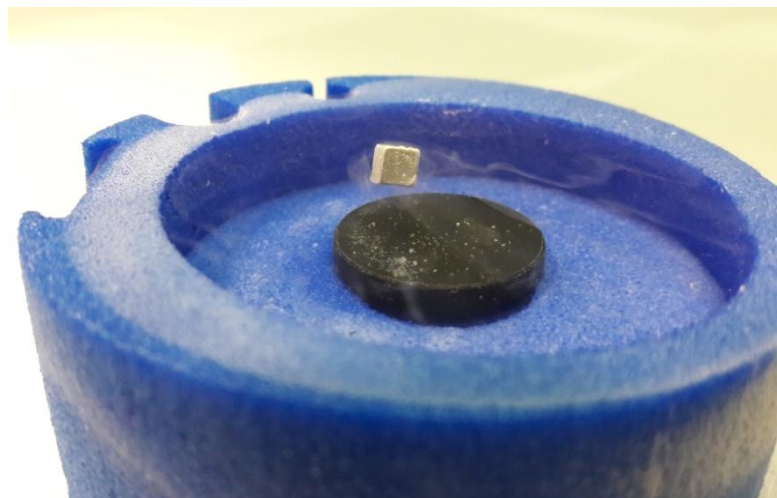
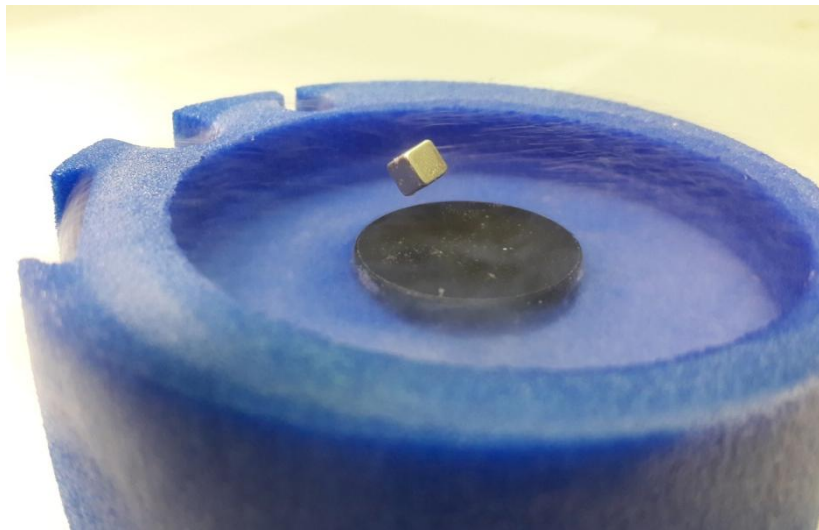
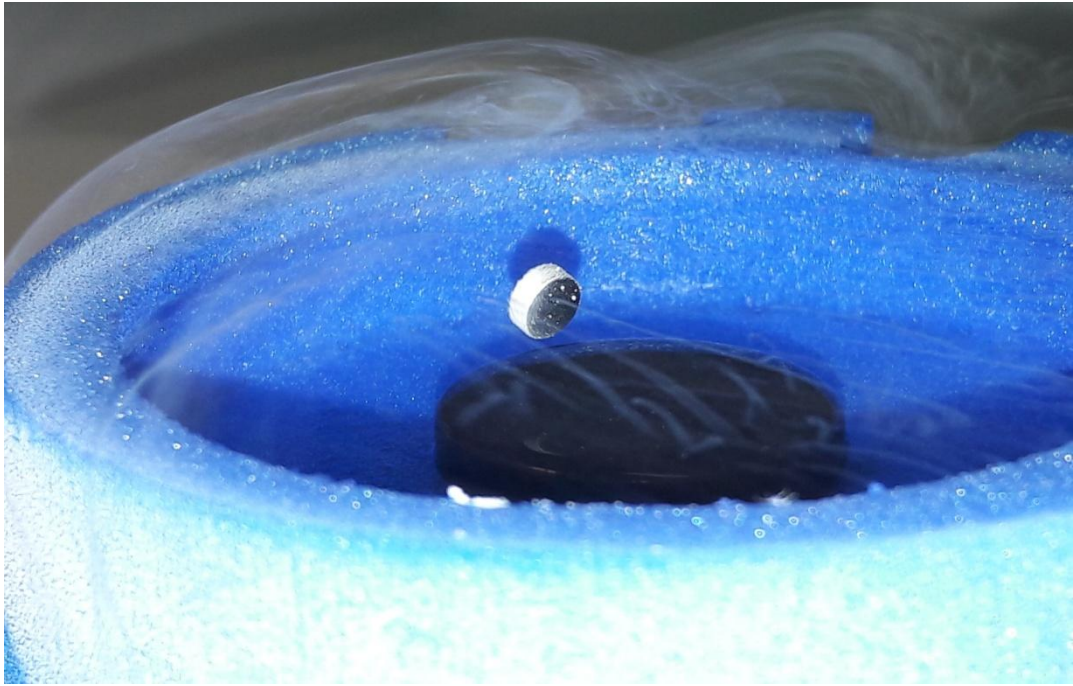
Οι μετρήσεις με την διάταξη επίδειξης μαγνητικής ανύψωσης του υπεραγωγίμου δείγματος σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου, καθώς και η παρατήρηση του φαινομένου Meissner, έγιναν στο εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του ΕΜΠ. Το υγρό άζωτο το προμηθευτήκαμε από τον τομέα Φυσικής της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ.



Δοχείο Dewar με το υγρό άζωτο, από τον τομέα Φυσικής της σχολής Ε.Μ.Φ.Ε.

Παρακάτω παρατίθενται φωτογραφίες που δείχνουν την εκδήλωση του φαινομένου Meissner, δηλαδή την αιώρηση ενός μαγνήτη, πάνω από το υπεραγώγιμο δείγμα μας, με τη μέθοδο παρασκευής των τριών βημάτων.





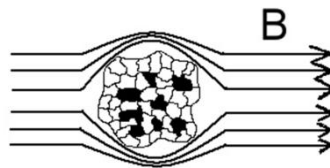
Εκδήλωση φαινομένου Meissner. Υπεραγώγιμη πελλέτα, διάφοροι τύποι μαγνητών NdFeB.

7.7 Πιθανή διαφορά στην T_c , μεταξύ των μετρήσεων μαγνήτισης και αντίστασης

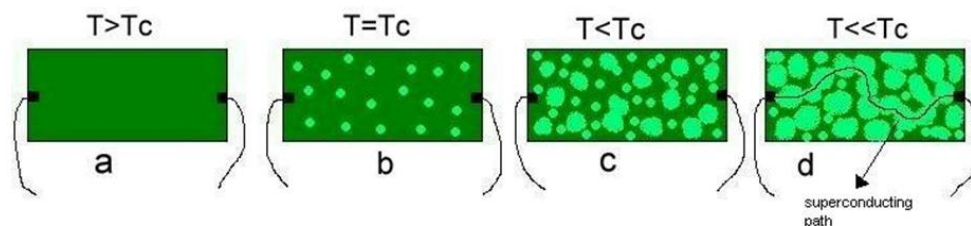
Είναι πιθανό κάποιες φορές τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας και τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης, να δίνουν διαφορετική μετρούμενη κρίσιμη θερμοκρασία για το ίδιο δείγμα, με χαμηλότερη T_c αυτήν από τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως οι δύο μέθοδοι μέτρησης, προσδιορίζουν την κρίσιμη θερμοκρασία μέσω διαφορετικών δρόμων, η πρώτη μέσω του φαινομένου Meissner και η δεύτερη μέσω της διέλευσης του υπεραγωγίμου ρεύματος.

Σε πολυκρυσταλλικά συστήματα, όπως στην περίπτωση των υπεραγωγίμων υλικών, κάποιες φορές ορισμένοι κόκκοι που έχουν μεταβεί στην υπεραγωγίμη κατάσταση, σχηματίζουν μια προστατευτική ασπίδα και η μαγνητική ροή δεν εισχωρεί στο δείγμα, παρόλο που δεν είναι όλοι οι κόκκοι του δείγματος υπεραγωγίμοι. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εκδήλωση του φαινομένου Meissner και την εμφάνιση διαμαγνητισμού στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, παρόλο που το δείγμα δεν είναι εξ ολοκλήρου διαμαγνητικό. Στην περίπτωση όμως των μετρήσεων της ηλεκτρικής αντίστασης, θα πρέπει να έχουν μεταβεί περισσότεροι κόκκοι του δείγματος στην υπεραγωγίμη κατάσταση, έτσι ώστε να δημιουργείται ένα αγωγίμο μονοπάτι μηδενικής αντίστασης που θα ενώνει τα δύο άκρα του δείγματος στα σημεία των συνδέσεων, έτσι ώστε να μετρηθεί μηδενική αντίσταση. Η μετάβαση ενός ποσοστού των κόκκων του δείγματος στην υπεραγωγίμη κατάσταση, δεν είναι αρκετή για τη δημιουργία ενός δρόμου μηδενικής αντίστασης για το ρεύμα, ενώ αντίθετα είναι αρκετή για τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας όπως είδαμε παραπάνω. Το ρεύμα θα περάσει, μόνο όταν ένα υπεραγωγίμο μονοπάτι σχηματιστεί, γεγονός που απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία και μεταφράζεται σε χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία του δείγματος με τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης.

Παρακάτω φαίνεται ένα πολυκρυσταλλικό, υπεραγωγίμο δείγμα. Οι μαύροι κρύσταλλοι, δεν έχουν μεταβεί στην υπεραγωγίμη κατάσταση, ενώ οι άσπροι βρίσκονται στην υπεραγωγίμη κατάσταση και είναι συνεπώς διαμαγνητικοί. Έχουμε λοιπόν την εκδήλωση του φαινομένου Meissner. Βλέπουμε λοιπόν πως οι κρύσταλλοι που βρίσκονται στην κανονική κατάσταση, δεν εντοπίζονται και δεν μετρώνται από το μαγνητικό πεδίο της συσκευής που σαρώνει το δείγμα. [4]



Πιο κάτω, φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση της μετάβασης στην υπεραγωγίμη κατάσταση, με την πτώση της θερμοκρασίας. Οι σκούρες περιοχές βρίσκονται στην κανονική κατάσταση και οι ανοιχτές περιοχές στην υπεραγωγίμη κατάσταση. Στην εικόνα της περίπτωσης d, ένα υπεραγωγίμο μονοπάτι σχηματίζεται μεταξύ των δύο σημείων σύνδεσης του υπεραγωγίμου δείγματος. [4]



Κεφάλαιο 8^ο

Συμπεράσματα και Περαιτέρω Μελέτη

8.1 Επισκόπηση

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, η παρασκευή της υπεραγώγιμης κόνεως $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης βελτιώθηκε με την πραγματοποίηση της μεθόδου σε δύο και κυρίως σε τρία στάδια, έναντι του ενός σταδίου που αποτελεί τον συνήθη τρόπο παρασκευής, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης ως προς την παραγωγή της 2212 φάσης. Επίσης, διαφοροποιήθηκε ο θερμικός κύκλος πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης της παραχθείσας σκόνης, με αποτέλεσμα την βελτίωση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων της.

Ειδικότερα, η εργασία κινήθηκε σε τρεις βασικούς άξονες. Ο πρώτος ήταν η σύνθεση της υπεραγώγιμης φάσης 2212 με τους συνήθεις και διαδεδομένους τρόπους παρασκευής. Τον δεύτερο άξονα αποτέλεσε η βελτίωση της μεθόδου αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μέσω της πραγματοποίησής της σε δύο και τρία βήματα, καθώς επίσης και η βελτίωση του θερμικού κύκλου-προφίλ παρασκευής της σκόνης ως προς την θερμοκρασία και τον χρόνο πυροσυσσωμάτωσης και ανόπτησης. Τέλος, τον τρίτο άξονα, αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης του MgO (οξειδίου του μαγνησίου) στην υπεραγώγιμη φάση Bi-2212, ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία, την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

Επιπρόσθετα, έγινε προσπάθεια παρουσίασης στο θεωρητικό μέρος, όσο γίνεται πιο συμπυκνωμένα αλλά και κατανοητά συνάμα, αρκετών θεμάτων που αναλύουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας σε όλη την έκτασή του, χωρίς την παρουσία πολύπλοκου μαθηματικού φορμαλισμού, αλλά στοχεύοντας στην ανάδειξη της φυσικής πλευράς του φαινομένου. Παράλληλα, έγινε προσπάθεια συγχώνευσης των θεωρητικών αποτελεσμάτων πολλών ερευνητικών εργασιών και αναλύσεων, έτσι ώστε η εργασία αυτή να αποτελεί έναν πλήρη και σύντομο οδηγό για τη διαλεύκανση ποικίλων αποριών σχετικών με ζητήματα της υπεραγωγιμότητας.

Επίσης, δόθηκε μεγάλη έμφαση στο κατασκευαστικό και πειραματικό σκέλος της εργασίας, τόσο ως προς τη μελέτη και κατασκευή μέρους του εξοπλισμού για την παρασκευή των υπεραγώγιμων κόνεων, όπως της διάταξης του σφαιρόμυλου για την άλεση τους, όσο και για την παρασκευή των κόνεων αυτών καθαυτών. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε η παρασκευή υπεραγώγιμων κόνεων και πελλετών της φάσης Bi-2212, στο εργαστήριο Μικροηλεκτρονικής της σχολής ΗΜΜΥ στο ΕΜΠ σύμφωνα με τις μεθόδους που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια και οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μελλοντικές εργασίες.

Από τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, προκύπτει ότι η μέθοδος της αντίδρασης στερεάς κατάστασης οδηγεί στην παρασκευή ομοιογενών υπεραγώγιμων κόνεων $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, μεγάλης καθαρότητας και με πολύ καλές υπεραγώγιμες ιδιότητες, σύμφωνα με τη βελτίωση του θερμικού κύκλου παρασκευής και με τη μέθοδο των δύο και τριών βημάτων. Επίσης η προσθήκη MgO στην φάση 2212, φαίνεται πως έχει θετικές επιδράσεις σε ποικίλα μεγέθη.

8.2 Η επίδραση του Μαγνησίου στα υπεραγωγίμα υλικά τύπου BSCCO (2212)

Η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος (J_c) και η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) είναι παράγοντες πρωταρχικής σημασίας για δυνητικές εφαρμογές των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας. Η τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (J_c) περιορίζεται πρωτίστως λόγω της ανεπαρκούς αγκύρωσης ροής των φλαξονίων λόγω των ιδιοτήτων του εκάστοτε υλικού. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες στην κατεύθυνση της αύξησης, ενίσχυσης των ιδιοτήτων εκείνων που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγκύρωσης ροής φλαξονίων στα υπεραγωγίμα υλικά με βάση το βισμούθιο και συνεπώς και στην αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματός (J_c) τους.

Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή αποτελεσματικών κέντρων αγκύρωσης δηλαδή στοιχείων ή ενώσεων όπως: Ag, MgO, BaSO₄, SrSO₄ που προστίθενται στην υπεραγωγίμη σκόνη BSCCO. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνονται τόσο οι ηλεκτρικές ιδιότητες μεταφοράς του υπεραγωγού BSCCO με την αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, που είναι και ο πρωταρχικός στόχος, αλλά και η μηχανική συνοχή του πολυκρυσταλλικού υλικού BSCCO (2212). Έχει παρατηρηθεί δηλαδή πως η προσθήκη MgO έχει ευεργετικά αποτελέσματα και στην συνδεσιμότητα, ευθυγράμμιση των κόκκων της υπεραγωγίμης σκόνης BSCCO (2212). [19]

Για την υπεραγωγιμότητα, οι πλούσιες σε οξυγόνο δευτερεύουσες φάσεις και στην συγκεκριμένη περίπτωση η προσθήκη του MgO, είναι μεγάλης σημασίας και έχουν θετική επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες του υπεραγωγού. Δηλαδή με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η συγκέντρωση των φορέων στα επίπεδα CuO₂, λόγω της ύπαρξης επιπρόσθετων ατόμων οξυγόνου που οφείλονται στην προσθήκη του MgO, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο επιπρόσθετους φορείς, θετικές οπές στην περίπτωσή μας, στα CuO₂ επίπεδα. Η θερμοκρασία μετάβασης μεταξύ της υπεραγωγίμης και της μη υπεραγωγίμης κατάστασης, δηλαδή η κρίσιμη θερμοκρασία, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση αυτή των φορέων στα επίπεδα CuO₂. [19]

Συνεπώς, για την βελτίωση, δηλαδή την αύξηση της τιμής της κρίσιμης θερμοκρασίας και κυρίως την αύξηση της τιμής της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, στον υπεραγωγό BSCCO (2212), η εισαγωγή αποτελεσματικών κέντρων αγκύρωσης στο υπεραγωγίμο υλικό και συγκεκριμένα σε αυτή την ανάλυση, η νόθευσή του με MgO, καθίσταται αναγκαία και βελτιώνει τις τιμές αυτές. [19]

Για την επίτευξη των ανωτέρω βελτιώσεων, η υπεραγωγίμη σκόνη BSCCO (2212) παραγόμενη με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, αλλά κυρίως με τη βέλτιστη μέθοδο των τριών βημάτων, αναμιγνύεται με το MgO που και αυτό είναι σε μορφή σκόνης. Η επιπλέον ποσότητα του MgO ποικίλει από 0-5% της συνολικής μάζας του υπεραγωγίμου δείγματος. Εμείς επιλέξαμε ποσότητα 5%. Στη συνέχεια ακολουθεί όμοια διαδικασία με αυτή που ακολουθήθηκε στα δείγματα χωρίς την προσθήκη του MgO, δηλαδή λειοτριβήση, έψηση, πελετοποίηση και πάλι έψηση της παραγόμενης σκόνης (Δείγμα Δ, παράγραφος 5.3 από το 5^ο κεφάλαιο).

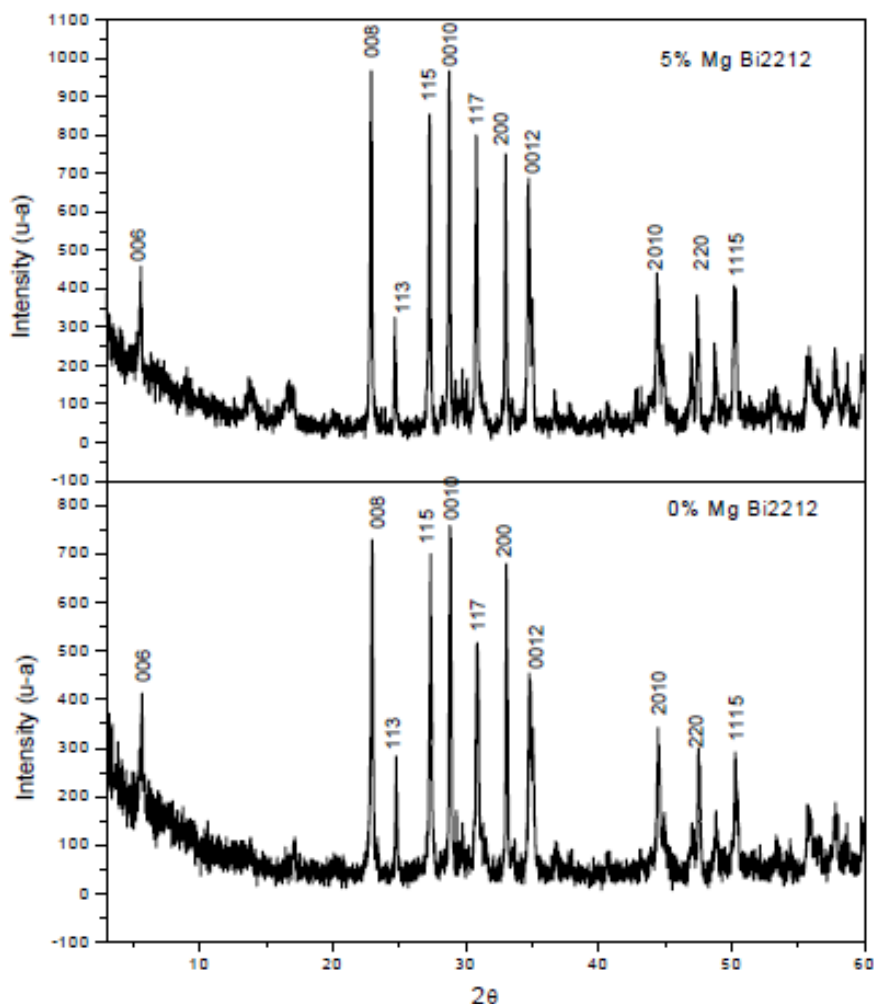


Όπως είχαμε σημειώσει και στα προηγούμενα κεφάλαια, η υπεραγώγιμη σκόνη που παράγεται με τη μέθοδο αντίδρασης στερεάς κατάστασης έχει κυρίως πολυφασική δομή. Έτσι και σε αυτή την περίπτωση έχουμε ένα μίγμα των παραγόμενων φάσεων Bi-2201 και Bi-2212. Ωστόσο, το ποσοστό της φάσης Bi-2212 αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του MgO, γεγονός που υποδεικνύει πως η προσθήκη MgO στα υπεραγώγιμα δείγματα επιταχύνει την ταχύτητα αντίδρασης για παραγωγή της φάσης Bi-2212.

Συνοπτικά, τα κύρια πλεονεκτήματα και βελτιώσεις που προκύπτουν από το ντοπάρισμα της υπεραγώγιμης σκόνης Bi-2212 με σκόνη MgO είναι τα εξής:

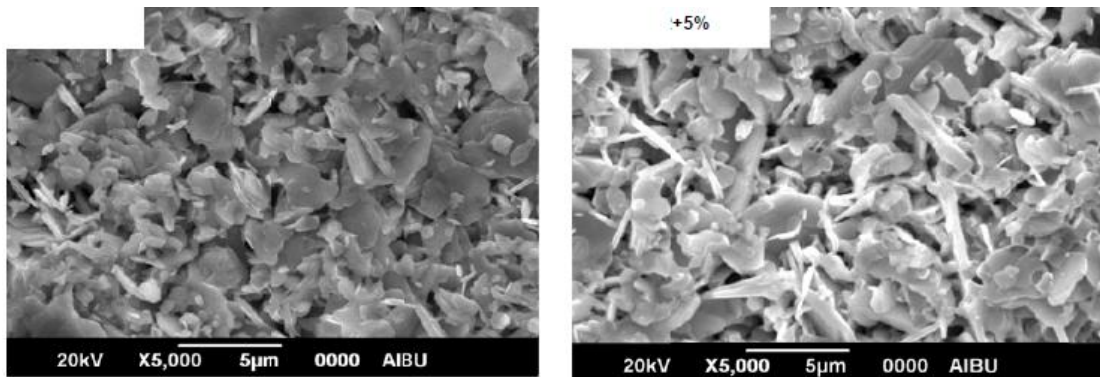
- Αύξηση της αγκύρωσης ροής των φλαξονίων και συνεπώς και αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (J_c) των υπεραγώγιμων υλικών με βάση το βισμούθιο. Αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή αποτελεσματικών κέντρων αγκύρωσης, στην περίπτωσή μας μέσω του MgO. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες μεταφοράς της υπεραγώγιμης φάσης Bi-2212, μέσω της αύξησης της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος της.
- Αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων στα επίπεδα CuO_2 , λόγω της ύπαρξης επιπρόσθετων ατόμων οξυγόνου που οφείλονται στην προσθήκη του MgO, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο επιπρόσθετους φορείς, θετικές σπές στην περίπτωσή μας, στα CuO_2 επίπεδα. Η κρίσιμη θερμοκρασία, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση αυτή των φορέων στα επίπεδα CuO_2 . Δηλαδή η προσθήκη των σωματιδίων του MgO, επηρεάζουν την οξυγόνωση και την κατανομή των περιοχών με περίσσεια-έλλειψη οξυγόνου, που ως αποτέλεσμα έχει την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων στα επίπεδα CuO_2 και συνεπώς και την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας.
- Βελτίωση της μηχανικής συνοχής του πολυκρυσταλλικού υλικού Bi-2212, βελτίωση δηλαδή της συνδεσιμότητας και ευθυγράμμισης των κόκκων της υπεραγώγιμης σκόνης.
- Αύξηση του ποσοστού της φάσης Bi-2212 έναντι της Bi-2201, με την αύξηση της συγκέντρωσης του MgO, γεγονός που υποδεικνύει πως η προσθήκη MgO στα υπεραγώγιμα δείγματα επιταχύνει την ταχύτητα αντίδρασης για παραγωγή της φάσης Bi-2212.

Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση με XRD και SEM καθώς επίσης και η μέτρηση της αντίστασης με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων (four probe resistivity method).



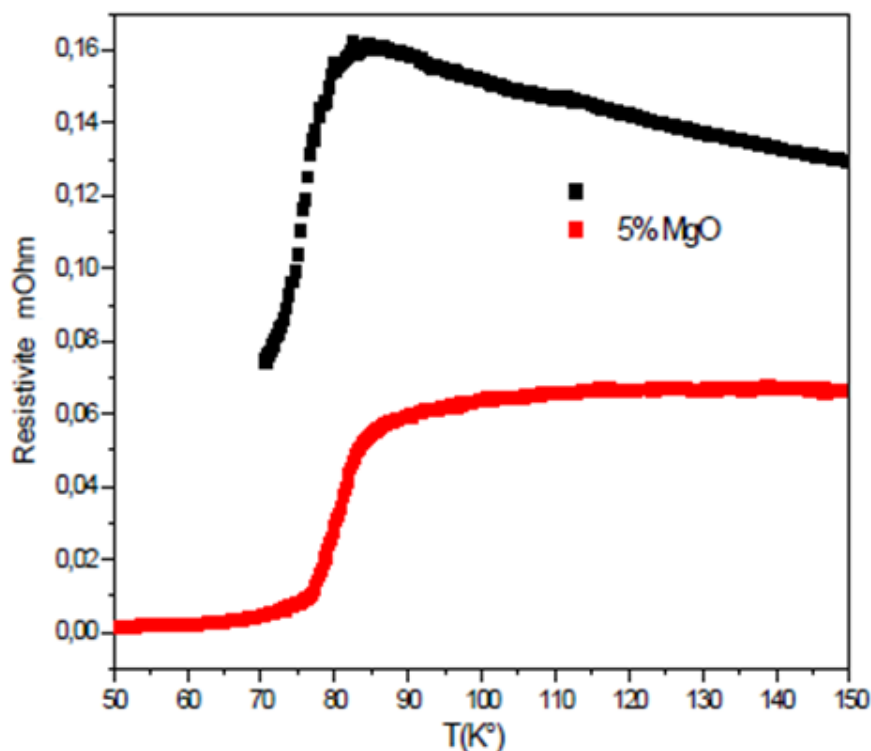
Διαγράμματα XRD της φάσης Bi-2212 δύο δειγμάτων, το πρώτο δείγμα με προσθήκη περίπου 5% MgO επί της συνολικής μάζας του υπεραγωγίου δείγματος και το δεύτερο χωρίς καθόλου προσθήκη MgO.

Από το ανωτέρω διάγραμμα φαίνεται πως η προσθήκη του MgO, έχει αυξήσει το ποσοστό της φάσης Bi-2212 έναντι της φάσης Bi-2201 στο υλικό του πάνω διαγράμματος σε σχέση με το κάτω διάγραμμα που αντιστοιχεί σε υλικό χωρίς την προσθήκη MgO. Αυτό φαίνεται από το γεγονός πως οι κύριες κορυφές για την 2212 φάση, δηλαδή οι κορυφές με τιμές $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=29.2^\circ$ και $2\theta=33.2^\circ$ έχουν μεγαλύτερη τιμή έντασης στο πρώτο διάγραμμα, σε σχέση με το δεύτερο.



Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, της φάσης Bi-2212 δύο δειγμάτων, το πρώτο δείγμα χωρίς καθόλου προσθήκη MgO και το δεύτερο με προσθήκη περίπου 5% MgO επί της συνολικής μάζας του υπεραγωγίου δείγματος.

Από τις παραπάνω εικόνες, βλέπουμε πως στη δεύτερη εικόνα, αυτή με την προσθήκη MgO, έχουμε βελτίωση της μηχανικής συνοχής του πολυκρυσταλλικού υλικού Bi-2212, βελτίωση δηλαδή της συνδεσιμότητας και ευθυγράμμισης των κόκκων της υπεραγωγίμης σκόνης. Αυτό φαίνεται από την μείωση του πορώδους του αρχικού υλικού καθώς επίσης και από την εξάλειψη των αδύναμων δεσμών στα όρια των κόκκων, λόγω της συσσώρευσης που προκαλούν τα σωματίδια του MgO στο υπόλοιπο υλικό κατά την θερμική επεξεργασία.



Μέτρηση της αντίστασης με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το πρώτο δείγμα χωρίς καθόλου προσθήκη MgO και το δεύτερο με προσθήκη περίπου 5% MgO επί της συνολικής μάζας του υπεραγωγίου δείγματος.

Από το παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε πως η κρίσιμη θερμοκρασία του δείγματος με την προσθήκη του MgO, έχει αυξηθεί σε σχέση με την κρίσιμη θερμοκρασία του δείγματος χωρίς MgO, κατά περίπου δύο βαθμούς. Αυτή η αύξηση είναι μικρή, αλλά μας δείχνει μια πρώτη επιβεβαίωση της θεωρίας που αναπτύχθηκε παραπάνω σχετικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων στα επίπεδα CuO₂, λόγω της ύπαρξης επιπρόσθετων ατόμων οξυγόνου που οφείλονται στην προσθήκη του MgO.

Συγκεκριμένα, η κρίσιμη θερμοκρασία του παραχθέντος δείγματος με τη μέθοδο των τριών βημάτων και με την προσθήκη του MgO, δηλαδή η T_c της κόκκινης καμπύλης, είναι κοντά στους 85K, φανερά αυξημένη σε σύγκριση με την κρίσιμη θερμοκρασία του δείγματος με τη μέθοδο παρασκευής των τριών βημάτων, αλλά χωρίς την προσθήκη MgO, που είναι όπως βλέπουμε παραπάνω και αναλύσαμε διεξοδικά και στο 7^ο κεφάλαιο, 83K.

Η τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος J_c υπολογίζεται μέσω των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας του προς μέτρηση δείγματος όταν σε αυτό επιδρούν μαγνητικά πεδία των οποίων μεταβάλλεται η ένταση για σταθερή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σχέση με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο σχηματίζουν έναν βρόχο υστέρησης. Λαμβάνοντας σημεία από το βρόχο αυτό και εφαρμόζοντας τους τύπους του μοντέλου του Bean που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορούμε να υπολογίσουμε έμμεσα την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υπεραγωγού.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν μπορέσαμε να ελέγξουμε τον βρόχο υστέρησης του υπεραγωγίου δείγματος. Δεν είχαμε τη δυνατότητα αρκετών μετρήσεων κάνοντας χρήση του μαγνητομέτρου υπεραγωγίμης κβαντικής συμβολής (SQUID). Χωρίς το βρόχο υστέρησης δεν μπορούμε να υπολογίσουμε επακριβώς την τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (J_c). Συνεπώς δεν μπορέσαμε να ελέγξουμε την αύξηση της αγκύρωσης ροής των φλαξονίων και ακολούθως την αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (J_c) που θεωρητικά επιτυγχάνεται με την εισαγωγή αποτελεσματικών κέντρων αγκύρωσης, στην περίπτωσή μας μέσω του MgO.

Θα ήταν χρήσιμο και αρκετά ενδιαφέρον να μελετηθεί εκτενέστερα η συμβολή του MgO στην βελτίωση των ιδιοτήτων της υπεραγωγίμης φάσης Bi-2212 τόσο όσον αφορά την μικρή, αλλά υπαρκτή και παρατηρηθείσα στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας του, όσο και πρωτίστως στην αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματός του. Στα πλαίσια μελλοντικών εργασιών θα ήταν πρόσφορο να επαναληφθούν οι μετρήσεις σε περισσότερα υπεραγωγίμα δείγματα με προσθήκη του MgO, καθώς και να πραγματοποιηθούν μετρήσεις για τον υπολογισμό της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, μέσω της εύρεσης του βρόχου υστέρησης των υπεραγωγίων αυτών υλικών.

8.3 Παρατηρήσεις – Επισημάνσεις

Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να διατυπώσουμε κάποιες επιφυλάξεις, όσον αφορά τις μετρήσεις από την επίδραση του MgO στην υπεραγώγιμη φάση Bi-2212. Πιο συγκεκριμένα, η παρατηρηθείσα αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας των δειγμάτων με την προσθήκη του MgO, δηλαδή η αύξηση από τους 83K στο δείγμα χωρίς το MgO, στους 85K στο δείγμα με το MgO, βρίσκεται μέσα στα όρια του στατιστικού σφάλματος, της τάξης έως 3°K, που προκύπτει από τα όργανα μέτρησης και το καλιμπράρισμά τους. Παρόλα αυτά πιστεύουμε πως η αύξηση αυτή οφείλεται στην προσθήκη του MgO και όχι σε σφάλμα των οργάνων. Επιπρόσθετα, το εύρος των θεωρητικώς αναμενόμενων θερμοκρασιών για τη συγκεκριμένη φάση, κυμαίνεται μεταξύ 75-85K. Δηλαδή είναι δυναμικά πιθανό, η επίτευξη των 85K να γίνει από τις ποικίλες μεθόδους παρασκευής της υπεραγώγιμης φάσης, χωρίς την παρουσία και προσθήκη του MgO. Για αυτόν το λόγο, παρά το γεγονός πως παρατηρήσαμε αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας κατά δύο βαθμούς, είναι πρόσφορο σε μελλοντικές εργασίες, να επαναληφθούν οι μετρήσεις σε περισσότερα δείγματα του Bi-2212 με προσθήκη MgO, ώστε να επιβεβαιωθούν επανειλημμένα τα ανωτέρω αποτελέσματα.

Τέλος, επισημαίνουμε πως πέραν της παρασκευής των υπεραγώγιμων δειγμάτων με τις ποικίλες μεθόδους παρασκευής που αναφέρθηκαν στο 5^ο και 7^ο κεφάλαιο, έγινε η παρασκευή και η έψηση πολλών δοκιμαστικών δειγμάτων σε όλα τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας, που δεν αναφέρονται στην κυρίως εργασία, ούτως ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα και να διερευνηθούν όλες οι πτυχές της παρασκευαστικής διαδικασίας για το βέλτιστο αποτέλεσμα.

8.4 Σύγκριση μεταξύ της υπεραγώγιμης φάσης Bi-2212 και άλλων υπεραγωγών

Ο υπεραγωγός BSCCO Bi-2212, παρουσιάζει αυξημένη χημική σταθερότητα σε σύγκριση με άλλους υποσχόμενους υπεραγωγούς, όπως τους YBCO και MgB₂. Συγκεκριμένα παραμένει σχεδόν αναλλοίωτος σε μακροχρόνια έκθεσή του σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, σε συνθήκες αυξημένης υγρασίας, καθώς και στην έκθεσή του σε αυξημένες θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, έχει το πλεονέκτημα πως δεν θρυμματίζεται τόσο εύκολα όσο ο υπεραγωγός YBCO, καθώς και δεν εμφανίζει τα προβλήματα των ασθενών συνδέσμων που παρουσιάζουν άλλοι υπεραγωγοί, όπως ο YBCO, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος στις χαμηλές θερμοκρασίες κυρίως. [20]

8.5 Υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου: Όνειρο ή Πραγματικότητα;

Η υπεραγωγιμότητα υψηλών θερμοκρασιών, επέτρεψε και έδωσε την ευκαιρία στην πραγματοποίηση πολλών πρακτικών εφαρμογών, οι οποίες λειτουργούν με πιο ρεαλιστικό και προσιτό τρόπο, όσον αφορά το ψυκτικό μέσο που χρησιμοποιούν. Η πρώτη σημαντική πρόοδος έγινε με τη χρήση υγρού αζώτου για τα υπεραγωγικά υλικά της κλάσης των 90°K, όπως το YBCO και το BSCCO. Οι επόμενοι επιθυμητοί στόχοι περιλαμβάνουν την ανακάλυψη υπεραγωγικών υλικών που θα μπορούν να γίνουν πρακτικά υπεραγωγοί με χρήση ψυκτικού μέσου το Freon (CF₄) μέχρι και τα 148°K, τον ξηρό πάγο (στερεά μορφή του CO₂) μέχρι τα 198°K και αυτή καθεαυτή τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι και τους 298°K, ως περιβάλλον ψύξης. [9]

Η κρίσιμη θερμοκρασία των 135-138°K σε ατμοσφαιρική πίεση, για τους υπεραγωγούς της κλάσης του υδραργύρου (που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία από τους υπεραγωγούς των οξειδίων του χαλκού), αυξάνεται σε 164°K όταν υποβληθούν σε υψηλές πιέσεις. Αυτό γενικότερα οφείλεται στη μείωση της απόστασης μεταξύ των ατομικών επιπέδων του CuO₂, το οποίο είναι ισοδύναμο με την αύξηση του αριθμού (n) των ατομικών επιπέδων CuO₂ ανά τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας, που επιτυγχάνεται με το κατάλληλο ντοπάρισμα, δηλαδή την αλλαγή της αρχικής σύνθεσης και την αντικατάσταση κάποιων ατόμων του υλικού με άτομα άλλων στοιχείων μικρότερου μεγέθους - μικρότερης ατομικής ακτίνας. Αυτό το γεγονός έχει το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα με την επιβολή πίεσης, δηλαδή την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας.

Η κρίσιμη θερμοκρασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των φορέων στα επίπεδα CuO₂. Έχει αποδειχθεί πως η κρίσιμη θερμοκρασία αυξάνεται, με την αύξηση του αριθμού των φορέων δηλαδή των οπών, h, με τη μέγιστη κρίσιμη θερμοκρασία να αντιστοιχεί σε πυκνότητα συγκέντρωσης φορέων, c, ίση με 0.16 οπές/ίόν χαλκού. Η πτώση της κρίσιμης θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην πιθανή μείωση της πυκνότητας των φορέων στα εσωτερικά επίπεδα της μοναδιαίας κυψελίδας.

Η βελτιστοποίηση της πυκνότητας συγκέντρωσης των φορέων μπορεί να επιτευχθεί με το κατάλληλο ντοπάρισμα, δηλαδή στη δομή των επιπέδων που δρουν ως δεξαμενές φορτίου. Να σημειωθεί όμως πως μερικές φορές οι συνθήκες ντοπαρίσματος μπορεί να οδηγήσουν σε δομικές αστάθειες, ακολουθούμενες από αποσύνθεση των φάσεων με n>3. Αυτό είναι λογικό, καθώς δημιουργούνται υψηλές τιμές των απωστικών δυνάμεων Coulomb, οι οποίες προκύπτουν από τη δημιουργία πλεοναζόντων φορέων ηλεκτρικού φορτίου καθώς το n αυξάνεται. Το κατάλληλο ντοπάρισμα, που φθάνει ιδανικές τιμές του n και η αποφυγή ασταθειών στο ντοπάρισμα, μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών με υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία. [9]

Πρέπει να σημειωθεί επίσης, ότι οι υπεραγωγοί οξειδίων του χαλκού κατέχουν ανεπιθύμητες αστάθειες, όπως πολλές φορές κατάρρευση της δομής τους, μαγνητική διάταξη, σχηματισμό κυμάτων πυκνότητας φορτίου ή κυμάτων πυκνότητας spin, που οδηγούν σε πολλές περιπτώσεις σε ασταθή υπεραγωγιμότητα ή και στην καταστροφή της υπεραγωγίμης φάσης. Αυτά τα καταστροφικά χαρακτηριστικά, βασίζονται κυρίως στον μηχανισμό δημιουργίας της υπεραγωγιμότητας που επικρατεί στους υπεραγωγούς οξειδίων του χαλκού. Πιθανά καινούργια υλικά, με πιθανούς νέους μηχανισμούς δημιουργίας της υπεραγωγίμης φάσης, είναι υποσχόμενοι υποψήφιοι για εφαρμογές με υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία. [9]

Επιπρόσθετα, η καλλίτερη και βαθύτερη κατανόηση της δημιουργίας των μηχανισμών της υπεραγωγιμότητας και της συνολικής θεωρίας που τους διέπει, συμπεριλαμβανομένης και της επίδρασης της κρυσταλλικής δομής και της νόθευσης-ντοπαρίσματος αυτής, μπορεί να ενθαρρύνει την έρευνα για τη δημιουργία νέων υλικών με αισθητά υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία και με ενισχυμένη δομική σταθερότητα και μικρό μήκος συνάφειας. Το πότε αυτή η ιδεατή κρίσιμη θερμοκρασία θα αυξηθεί και κατά πόσο κοντά στην θερμοκρασία δωματίου πρόκειται να φθάσει και υλοποιηθεί, είναι οι μελλοντικές προοπτικές της υπεραγωγιμότητας υψηλών θερμοκρασιών.

Θα σου πω ποια μοναξιά με τρομάζει περισσότερο,
εκείνη που τη νιώθεις μέσα στο πλήθος.
Γιατί κανείς δεν ακούει τα λόγια σου,
δεν μετράει τους παλμούς της καρδιάς σου,
δεν απλώνει το χέρι να πιάσει το δικό σου,
απλά βαδίζει δίπλα σου
και πολλές φορές σε σπρώχνει για να περάσει.

Βιβλιογραφία

- [1] E. Hristoforou, 'Σημειώσεις Μαγνητικών Υλικών', ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- [2] Karlheinz Schwarz, 'High Temperature Superconductors: Theory, Developments, Perspectives', *Mikrochimica Acta* II, 149-160, Wien, 1990.
- [3] E.N. Οικονόμου, 'Η Φυσική σήμερα, Τόμος II', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2004.
- [4] E. Hristoforou, 'Σημειώσεις Υπεραγωγικών Υλικών', ΕΜΠ, Αθήνα, 2015.
- [5] Ραχήλ Ι. Αργυροπούλου, 'Παρασκευή και χαρακτηρισμός κόνεων και επιστρώσεων υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών', Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002.
- [6] A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, 'Introduction to Superconductivity', University of Manchester Institute of Science & Technology, 2nd edition, 1993.
- [7] Ιωάννης Δ. Θεοδωρακόπουλος, 'Διαμόρφωση υπεραγωγών υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών', Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2014.
- [8] Δημήτρης Ι. Παντελής, 'Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά', Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [9] A.G. Mamalis, D.E. Manolacos, A. Szalay, G. Pantazopoulos, 'Processing of High-Temperature Superconductors at High Strain Rates', Technomic Publishing Company, Lancaster, 2000.
- [10] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, 'Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία', Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2015.
- [11] Hiroshi Maeda, Shigeo Horiuchi, Eiji Takayama-Muromachi, 'Discovery and Progress in Bi-Based Oxide High- T_c Superconductors – Crystal Structure', National Research Institute for Metals and Inorganic Materials, Tsukuba, Ibaraki, Japan, 1990.
- [12] Ivan Bozovic et al, 'Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density', *Nature*, 2016.
- [13] M. Ochsenkuhn-Petropoulou, R. Argyropoulou, P. Tarantilis and G. Parissakis, 'Optimization of the sintering process by DSC for the preparation of High-Temperature Superconductors', *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 52 903-914, 1998.
- [14] M. Ochsenkuhn-Petropoulou, R. Argyropoulou, K.M. Ochsenkuhn, 'Comparison of the Efficiency of the One and Two-step Process for the production of BSCCO (2212) powders by means of Analytical techniques', *Mikrochimica Acta* 135, 139-146, Athens, 2000.

- [15] R.H. Patel, A. Nabialek, M. Niewczas, 'Characterization of superconducting properties of BSCCO powder prepared by attrition milling', *Superconductor Science and Technology* 18, 317-324, Canada, 2005.
- [16] Π. Πίσσης, 'Εργαστηριακές Τεχνικές για νανουλικά, Σημειώσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης DSC', ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- [17] E. Hristoforou, 'Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας', ΕΜΠ, Αθήνα, 2016.
- [18] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, 'Φασματομετρικές Μέθοδοι', Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2012.
- [19] N. Boussouf, M.F. Mosbah, F. Bouaicha, A. Amira, 'Effect of Magnesium on the Bi-based (2212) superconductors', *International Conference on Electronics, Biomedical Engineering and its Applications*, Dubai, 2012.
- [20] R. Argyropoulou, M. Ochsenkuhn-Petropoulou, C. Dounis, P. Karaboulis, A. Altzumailis, K.M. Ochsenkuhn, 'Comparison of the behavior of the three superconductors YBCO, Bi-2212 and MgB_2 in different environmental conditions', *Journal of Materials Processing Technology* 181, 2-5, Athens, 2007.
- [21] M. Tinkham, 'Introduction to Superconductivity', 2nd edition McGraw-Hill 2-9, 1996.
- [22] V. Vasilievich Schmidt, 'The Physics of Superconductors', Nauka Publishers, USSR Moskau, 1982.
- [23] P.J. Ford, G.A. Saunders, 'The Rise of the Superconductors', CRC Press, USA, 2005.
- [24] F.J. Owens, Charles P. Poole Jr, 'The New Superconductors', Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [25] Stephen Blundell, 'Superconductivity: A Very Short Introduction', Oxford University Press, 2009.
- [26] J.G. Bednorz, K.A. Muller, 'Possible High T_c Superconductivity in the System Ba-La-Cu-O', *Condensed Matter* 64, 189-193, IBM Zurich, 1986.
- [27] M.K. Wu, C.W. Chu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, 'Superconductivity at 93 K at Ambient Pressure in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System', *Physical Review Letters*, Volume 58, Number 9, USA, 1987.
- [28] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, 'A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element', *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 27, No 2, Japan, 1988.