
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 27
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

PAWEŁ PEĆCZKOWSKI*

PIOTR SZTERNER**

ZBIGNIEW JAEGERMANN***

Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe – podział i zastosowanie

Słowa kluczowe: nadprzewodnictwo, nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe, miedziany, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, temperatura przejścia fazowego, struktura krystaliczna.

Artykuł jest pracą przeglądową, otwiera cykl publikacji dotyczących ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych ze zwróceniem szczególnej uwagi na nadprzewodnik z rodziny miedzianów – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. W pierwszej części przedstawiono krótką historię odkryć materiałów nadprzewodzących, podano definicje nadprzewodników niskotemperaturowych i wysokotemperaturowych oraz nadprzewodników I i II rodzaju. Przedstawiono także możliwości przemysłowych zastosowań materiałów nadprzewodzących.

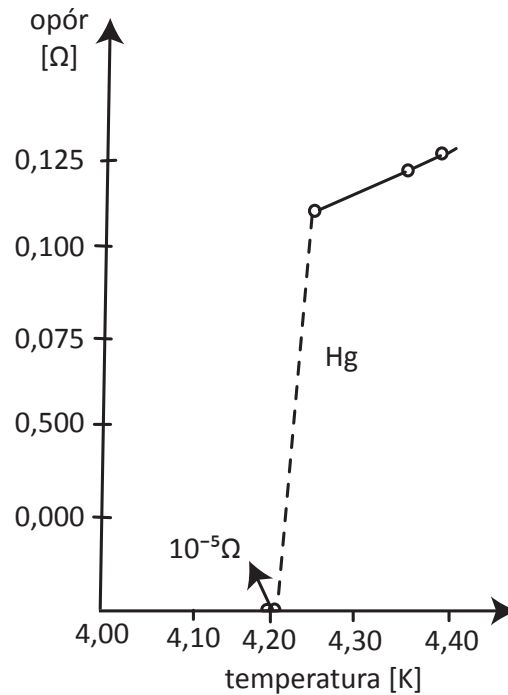
1. Wstęp

Pierwszy raz zjawisko nadprzewodnictwa zaobserwowano dla nadprzewodników niskotemperaturowych. W roku 1911 Holender H.K. Onnes odkrył, że rtęć ochłodzona ciekłym helem poniżej temperatury 4,2 K (temperatura krytyczna) ma nieskończenie mały opór elektryczny (Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki w 1913 r.) [1]. Rycina 1 przedstawia zależność oporu elektrycznego od temperatury dla rtęci.

* Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, p.peczkowski@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, p.szterner@icimb.pl

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, z.jaegermann@icimb.pl



Ryc. 1. Wykres zależności oporu elektrycznego od temperatury dla rtęci [1]

Na początku lat trzydziestych XX w. znano już wiele pierwiastków metalicznych i ich stopów, które wykazują właściwości nadprzewodzące. W roku 1933 W. Meissner i R. Ochsenfeld [2] odkryli, że nadprzewodniki o słabym zewnętrznym polu magnetycznym stają się diamagnetykami, gdyż strumień magnetyczny z wnętrza nadprzewodnika jest całkowicie wypychany. Zanik oporu elektrycznego, zjawisko Meissnera-Ochsenfelda (wypychanie pola magnetycznego ze swojego wnętrza) oraz specyficzne efekty absorpcyjne, zjawisko tunelowania prądu nadprzewodzącego i zjawisko Josephsona [3] uważa się za podstawowe właściwości nadprzewodników. W wieku XX opracowania teorii nadprzewodnictwa podjęli się m.in.: bracia F. i H. Londonowie (1935) [4], W. Ginzburg i L. Landau (1950) [5], J. Bardeen, L. Cooper i J.R. Schrieffer (1957) [6].

Teoria braci Londonów powstała do opisu zjawiska Meissnera w nadprzewodnikach. Wykorzystując równania Maxwella, Londonowie otrzymali równanie:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_s = -\mu_0 \frac{n_s e^2}{m_e} \mathbf{H}, \quad (1)$$

gdzie:

$\mathbf{j}_s = \nabla \cdot \mathbf{H}$ – gęstość prądu nadprzewodzącego, μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni, n_s – gęstość nadprzewodzących elektronów, e – ładunek elektronu, m_e – masa elektronu, \mathbf{H} – natężenie pola magnetycznego.

Po obliczeniu rotacji obu stron równania (1) i skorzystaniu z równania Maxwella $\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$, otrzymujemy:

$$\nabla^2 \mathbf{H} = -\frac{1}{\lambda_l^2} \mathbf{H}, \quad (2)$$

gdzie:

$\lambda_l = \sqrt{\mu_0 \frac{n_s e^2}{m_e}}$ – londonowska głębokość wnikania pola magnetycznego do nadprzewodnika.

Zakładając, że pole magnetyczne skierowane jest wzdłuż osi z , to rozwiązaniem równania różniczkowego (2) w przestrzeni jednowymiarowej (dla nadprzewodzącej półpłaszczyzny, a więc dla $x > 0$) jest funkcja:

$$H_z(x) = H_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_l}\right), \quad (3)$$

gdzie:

H_0 – wartość natężenia pola magnetycznego dla $x = 0$.

Z równania (3) wynika, że pole magnetyczne wewnątrz nadprzewodnika zanika wykładniczo i dla $x \gg \lambda_l$ jest bliskie zeru.

W latach pięćdziesiątych XX w. rosyjscy naukowcy L. Landau i W. Ginzburg przedstawili fenomenologiczną teorię pokazującą związek między parametrami makroskopowymi opisującymi nadprzewodnik (pierwsze i drugie pole krytyczne) a parametrami mikroskopowymi (głębokość wnikania pola magnetycznego do nadprzewodnika, długość koherencji).

Własności mikroskopowe nadprzewodników opisuje teoria BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer). Zakłada ona, że nadprzewodnictwo jest efektem zaniku drgań anharmonicznych (występują jedynie drgania harmoniczne) sieci krystalicznej materiału w odpowiednio niskiej temperaturze, co prowadzi do pojawienia się sprzężenia pomiędzy elektronami przewodnictwa a fononami sieci krystalicznej materiału. Sprzężenie to pozwala na łączenie się elektronów w pary, tzw. pary Coopera. Parę Coopera tworzą dwa elektrony o przeciwnych spinach i pędach, znajdujące się w odległości równej długości koherencji. Z teorii BCS można wyprowadzić wyrażenia na temperaturę krytyczną T_c , londonowską głębokość wnikania λ_l i długość koherencji ξ_0 [7].

Temperatura krytyczna T_c według teorii BCS dana jest wzorem:

$$T_c = 1,13 \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)/V}\right), \quad (4)$$

gdzie:

ω_D – częstość Debey'a, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – stała Plancka, k_B – stała Boltzmanna, $N(E_F)$ – gęstość stanów na poziomie Fermiego, V – potencjał parujący.

Londonowska głębokość wnikania λ_l według teorii BCS dana jest wzorem:

$$\lambda_l = \left(\frac{3}{2N(E_F)v_F^2 q^2}\right)^{1/2}, \quad (5)$$

gdzie:

$N(E_F)$ – gęstość stanów na poziomie Fermiego, v_F – prędkość Fermiego (dla metali rzędu $10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$), e – ładunek elektronu.

Długość koherencji ξ_0 według teorii BCS dana jest wzorem:

$$\xi_0 = 0,18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}, \quad (6)$$

gdzie:

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – stała Plancka, v_F – prędkość Fermiego (dla metali rzędu $10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$), k_B – stała Boltzmanna T_c – temperatura krytyczna.

W teorii BCS długość koherencji ξ_0 jest niezależna od temperatury T . Poprzez drogę swobodną elektronów l_e jest ona związana z zależną od temperatury długością koherencji $\xi(T)$ z teorii Ginzburga-Landaua:

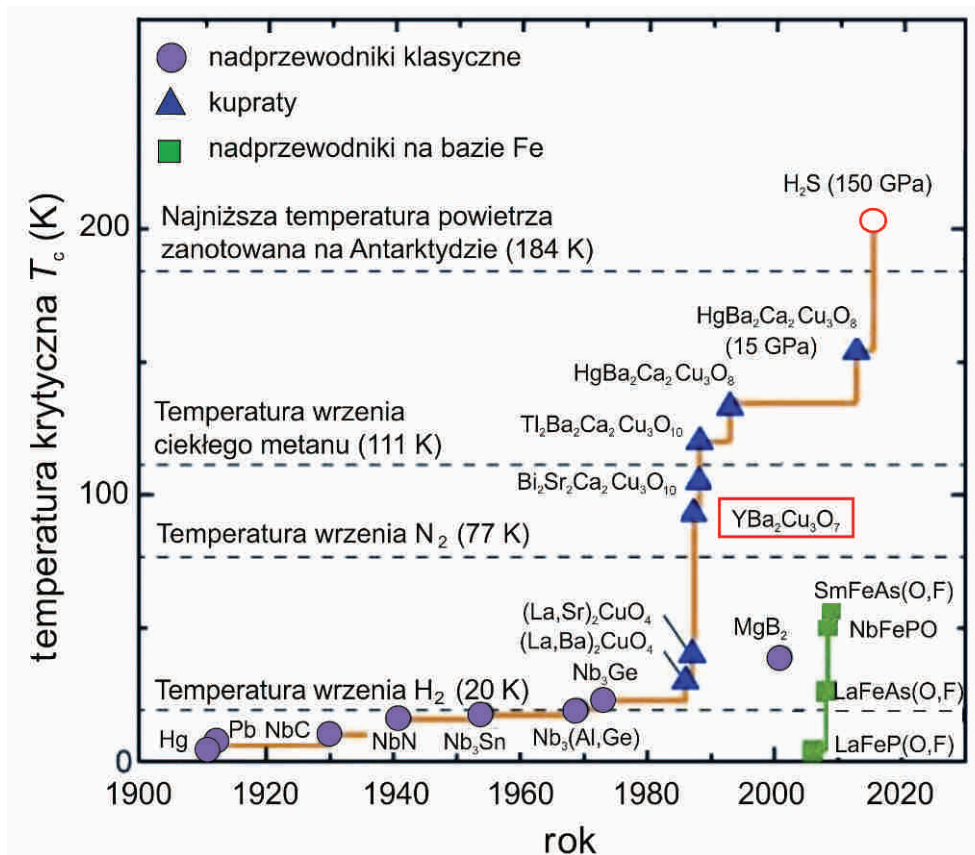
$$\xi(T) = 0,74 \xi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2} \quad \text{dla } l_e \gg \xi_0, \quad (7)$$

$$\xi(T) = 0,85 \sqrt{l_e \xi_0} \left(\frac{T_c}{T_c - T}\right)^{1/2} \quad \text{dla } l_e \ll \xi_0. \quad (8)$$

Obserwowanie nadprzewodnictwa i wykorzystanie jego właściwości możliwe jest tylko przy ochłodzeniu materiału nadprzewodzącego poniżej temperatury krytycznej. Do tego celu stosowano ciekły hel, który wrze w temperaturze 4,2 K. Marzeniem fizyków i techników było uzyskanie materiałów, które w stan

nadprzewodnictwa przechodzą w jak najwyższej temperaturze. Do lat osiemdziesiątych XX w. udało się uzyskać nadprzewodniki będące stopami metali (np. ołowiu, niobu, wanadu) przy ochłodzeniu do temperatury kilkunastu kelwinów.

Wielki krok dla rozwoju nadprzewodnictwa i technologii opartej na materiałach nadprzewodzących został dokonany w 1986 r., kiedy to Niemiec J.G. Bednorz i Szwajcar K.A. Müller, naukowcy z laboratorium IBM w Rüschlikon (Szwajcaria), odkryli nadprzewodzące właściwości materiału typu La-Ba-Cu-O przy temperaturze krytycznej 30 K (Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki w 1987 r.) [8]. Później odkryto wiele innych materiałów nadprzewodzących, np. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ w temperaturze krytycznej 134 K [9]. Rozwój materiałów nadprzewodzących w zależności od temperatury przejścia fazowego w stan nadprzewodzący, tzw. temperatury krytycznej, od 1900 r. został przedstawiony na rycinie 2.



Źródło: Opracowanie własne na podstawie [10].

Ryc. 2. Rozwój materiałów nadprzewodzących w zależności od temperatury przejścia fazowego w stan nadprzewodzący od 1900 r.

Czynnikami mającymi ogromny wpływ na nadprzewodnictwo i niszczącymi je są: odpowiednio wysoka temperatura i odpowiednio silne pole magnetyczne. Ze względu na to jak nadprzewodniki reagują na przyłożenie silnego pola magnetycznego, dzielimy je na nadprzewodniki I rodzaju (ryc. 3 a) i nadprzewodniki II rodzaju (ryc. 3 b) [11–12].

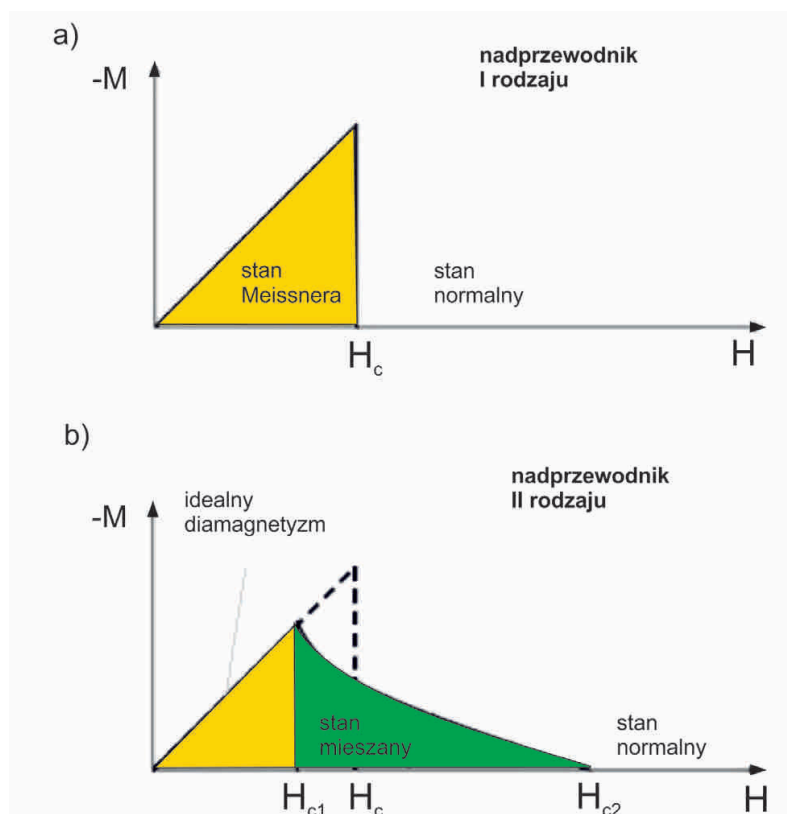
Nadprzewodniki I rodzaju wykazują idealny diamagnetyzm (stan Meissnera) do pewnej wartości natężenia pola H_c (pole krytyczne), gdy tę wartość przekroczą, cała próbka przechodzi w stan normalny. **Nadprzewodniki II** rodzaju wykazują idealny diamagnetyzm do pewnej wartości pola H_{c1} , nazwanej pierwszym polem krytycznym. Gdy zostanie ona przekroczona, to do obszaru nadprzewodzącego zaczynają wnikać tzw. nici strumienia magnetycznego (wiry, worteksy). Każdy taki wir zawiera jeden **kwant strumienia magnetycznego** – flukson:

$$\varphi = \frac{h}{2e} \approx 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2, \quad (9)$$

gdzie:

h – stała Plancka, $2e$ – ładunek dwóch elektronów skorelowanych w parę Coopera [13–16].

Dalsze zwiększanie natężenia pola powoduje, że do materiału wnika coraz większa liczba wirów. Dzieje się tak do osiągnięcia drugiego pola krytycznego H_{c2} , kiedy to już całą objętość próbki wypełniają wiry. Próbka materiału przechodzi wówczas w stan normalny. Stan odpowiadający zakresowi pól krytycznych od H_{c1} do H_{c2} nazywa się stanem Abrikosowa-Szubnikowa [16].



Źródło: Opracowanie własne na podstawie [11].

Ryc. 3. Zależność namagnesowania od natężenia pola magnetycznego: a) dla nadprzewodników I rodzaju, b) dla nadprzewodników II rodzaju

2. Ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe

Wśród wielu nadprzewodników ceramicznych wyróżnia się dwie grupy podstawowe, charakteryzujące się dużymi prądami i polami krytycznymi, przez co mogą być zastosowane w urządzeniach silnoprądowych. Pierwsza grupa oparta jest na związkach bizmutu, np. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$, druga na związkach itru, np. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. W literaturze oba te związki są określane skrótowo odpowiednio jako: BSCCO oraz YBCO. Trwają ciągłe badania różnych związków nadprzewodzących zawierających różne pierwiastki, w tym pierwiastki ziem rzadkich, takie jak np. gadolin [17], dysproz [18]. W ciągu ostatnich lat rozwój materiałów nadprzewodzących doprowadził do poprawy ich parametrów użytkowych.

Po odkryciu w 1987 r. przez Wu i Chu [19] wysokotemperaturowego nadprzewodnika ceramicznego, jakim jest $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, następowały w kolejnych latach odkrycia coraz to nowych materiałów nadprzewodzących należących do grupy związków tlenowych miedzi (miedzianów), które przechodzą w stan nadprzewodzący powyżej temperatury ciekłego azotu – 77 K (tab. 1).

Tabela 1

Ważniejsze odkrycia ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych należących do grupy związków tlenowych miedzi (tzw. miedzianów)

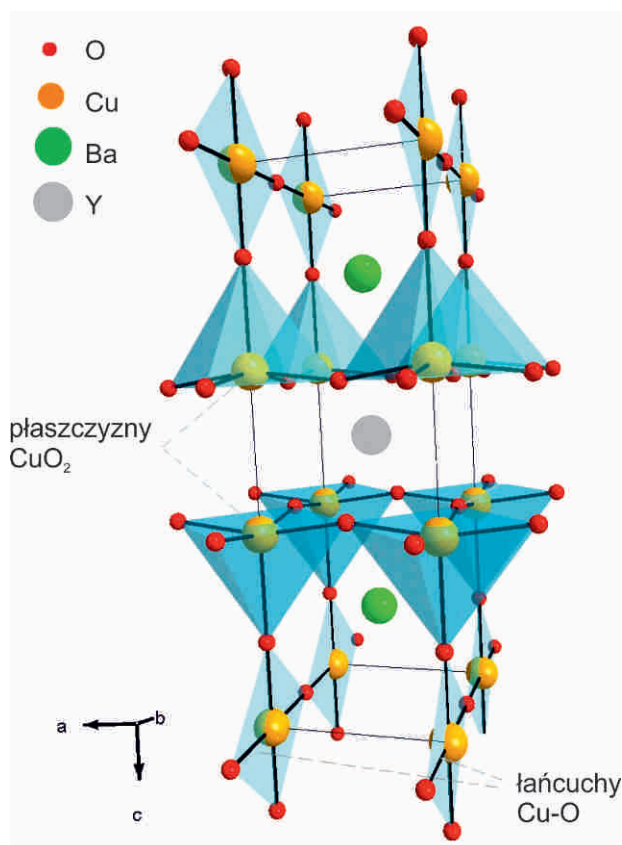
Rodzaj nadprzewodnika	Temperatura krytyczna T_c [K]	Autorzy odkrycia
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	92 110	Maeda i in., 1988 [20]
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	128	Sheng i in., 1988 [21]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$	80 93	Karpiński i in., 1988 [22]
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	94 126 129 134	Putilin i in., 1993 [23]
$(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$	117	Kawashima i in., 1994 [24]
HgTlBaCaCuO	135	Schwartz i in., 1996 [25]

Źródło: Opracowanie własne.

Obecnie do najważniejszych nadprzewodników wysokotemperaturowych należą tlenowe związki miedzi z itrem i barem (Y-Ba-Cu-O), z których najpopularniejsze to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ i $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{19-x}$ oraz związki z bizmutem, strontem i wapniem (Bi-Sr-Ca-Cu-O), z których najpopularniejsze to $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ i $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. Dla ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych w temperaturze pokojowej obserwuje się silną anizotropię przewodności – wysoką przewodność (metaliczną) w płaszczyźnie Cu-O i praktyczny brak przewodzenia w innych płaszczyznach. Poniżej temperatury krytycznej stają się one

idealnymi diamagnetykami, które przewodzą prąd elektryczny bez oporu i wypychają pole magnetyczne ze swojego wnętrza (zjawisko Meissnera-Ochsenfelda [2]).

Główny przedstawiciel ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, ma na tyle wysoką temperaturę przejścia fazowego w stan nadprzewodzący (92,5 K dla $x = 0$), że umożliwia to wykorzystanie jego właściwości w temperaturze ciekłego azotu, a nie drogiego ciekłego helu. Struktura krystaliczna komórki elementarnej $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ składa się tetragonalnej komórki perowskitu, powtórzonej 3 razy wzdłuż osi c . Stałe sieci krystalicznej dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ zależą od x i przy optymalnej zawartości tlenu dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0$) związek ma strukturę ortorombową o dużej anizotropii. Struktura krystaliczna komórki elementarnej pokazana jest na rycinie 4. Stałe sieci krystalicznej wynoszą: $a = 0,383$ nm, $b = 0,388$ nm, $c = 1,168$ nm [26].



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne na podstawie [27].

Ryc. 4. Struktura krystaliczna $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, gdzie oznaczono kolorami: szarym Y – itr, zielonym Ba – bar, pomarańczowym Cu – miedź i czerwonym O – tlen

W wyniku anizotropii krystalograficznej związku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0$), wielkości, takie jak: H_{c2} – wartość natężenia drugiego pola krytycznego, λ_l – londonowska

głębokość wnikania pola magnetycznego w głąb nadprzewodnika, ξ_0 – długość koherencji, są również anizotropowe i wykazują różne wartości w różnych kierunkach komórki elementarnej (tab. 2). Anizotropia struktury wywołuje również anizotropię sieci wirów.

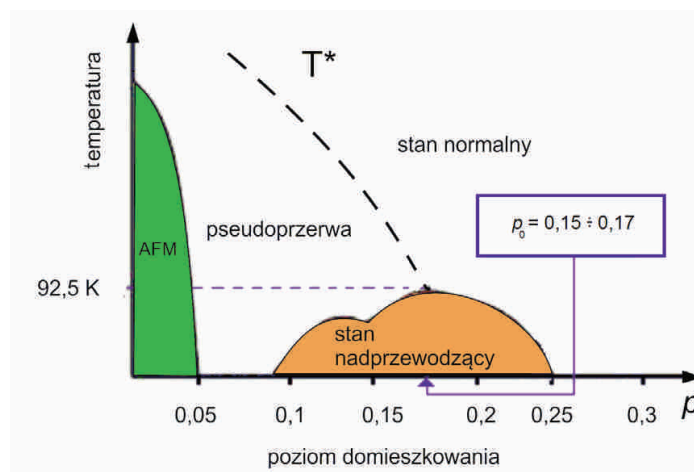
T a b e l a 2

Wartości podstawowych parametrów $YBa_2Cu_3O_7$ w różnych kierunkach komórki elementarnej [28]

Kierunek	H_{c2} [T]	λ [nm]	ξ_0 [nm]
ab	150	150	1,5
c	40	600	0,3

Dla ceramicznego nadprzewodnika wysokotemperaturowego $Y_3Ba_5Cu_8O_{19-x}$, temperatura krytyczna T_c , temperatura przejścia fazowego w stan nadprzewodzący jest nieco wyższa i dla $Y_3Ba_5Cu_8O_{19}$ ($x = 0$) wynosi ok. 105 K [29]. Stałe sieci krystalicznej dla $Y_3Ba_5Cu_8O_{19-x}$ zależą od x i dla $Y_3Ba_5Cu_8O_{19}$ ($x = 0$) wynoszą $a = 0,389$ nm, $b = 0,382$ nm, $c = 3,101$ nm [29–31].

Charakterystyczną cechą nadprzewodników zawierających tlenki miedzi jest obecność płaszczyzn CuO_2 determinujących ich właściwości fizyczne. Jony tlenu w łańcuchach Cu-O przyciągają elektrony z płaszczyzn CuO_2 , a więc wzrost zawartości tlenu prowadzi do wzrostu koncentracji nośników (dziur) w płaszczyźnie CuO_2 . Fakt ten można potwierdzić badając zjawisko Halla. Diagram fazowy $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ ($y = 1-x$) zależności temperatury krytycznej od koncentracji nośników w płaszczyźnie CuO_2 przedstawia rycina 5.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne na podstawie [27].

Rys. 5. Diagram fazowy zależności temperatury krytycznej od koncentracji nośników w płaszczyźnie CuO_2 związku YBCO. Obszar AFM oznacza fazę antyferromagnetyczną izolatora

Z ryciny 5 wynika, że nadprzewodnictwo znika przy koncentracji dziur $p \in (0,25; 0,30)$ na atom Cu w płaszczyźnie CuO_2 . Ze względu na zawartość tlenu, związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$, dla $0 < y < 0,4$ jest izolatorem, a dla $0,4 < y < 1$ jest nadprzewodnikiem o maksymalnej temperaturze krytycznej 94 K dla $y = 0,93$, gdzie $p_0 \in (0,15; 0,17)$ [32]. Przy pewnych wartościach temperatur T^* w obszarze poddomiskowym obserwuje się anomalię, określoną jako pseudoprzerwa [33–34]. Nie jest ona temperaturą żadnego przejścia fazowego. Anomalia ta związana jest z tłumieniem gęstości stanów jednocząstkowych wzbudzeń w pobliżu poziomu Fermiego [33].

3. Zastosowanie ceramicznych nadprzewodników wysokotemperaturowych

Nadprzewodniki ze względu na swoje właściwości elektryczne i magnetyczne stanowią grupę materiałów wzbudzającą duże zainteresowanie. Związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ należy do najważniejszych i najbardziej popularnych materiałów nadprzewodnikowych [35–36]. Cechuje go relatywnie prosta i bezpieczna metoda syntezy, atrakcyjne właściwości elektryczne i magnetyczne oraz dość wysoka temperatura krytyczna $T_c \approx 92,5$ K, dzięki czemu związek ten znalazł praktyczne zastosowania. Jest wykorzystywany m.in. do wyrobu nadprzewodzących pokrytych srebrem taśm [37–39], przewodów, kabli [40–43], elektromagnesów nadprzewodnikowych [39] oraz nadprzewodnikowych ograniczników prądu [44].

Kable i taśmy nadprzewodzące znalazły zastosowanie w liniach przesyłowych, elektromagnesach dla tomografii, „zbiornikach” do magazynowania energii, w generatorach i transformatorach [39]. Nadprzewodniki w kształcie walców mają zastosowanie w łożyskach magnetycznych i magnesach trwałych. Natomiast nadprzewodniki w kształcie rur o dużych średnicach wykorzystuje się jako ekrany pola magnetycznego. Nadprzewodzące elementy elektroniczne znalazły zastosowanie w mikroelektronice, elektronice komputerowej, filtrach, detektorach, mikserach mikrofalowych i nadprzewodzących interferometrach kwantowych SQUID (ang. Superconducting Quantum Interference Device) [39].

W przemyśle duże znaczenie mają elektromagnesy nadprzewodnikowe stosowane do separacji magnetycznej, która z kolei ma różne zastosowania: od prostego wychwytywania cząstek metalowych do zaawansowanego wychwytywania paramagnetycznych minerałów z gliny [39].

Wprowadzenie separatorów HGMS (ang. High Gradient Magnetic Separation) znacząco rozszerzyło zastosowanie separacji magnetycznej w przemyśle. Separatory HGMS najczęściej wykorzystywane są do oczyszczania kaolinu z tlenków żelaza i tytanu, który służy do produkcji porcelany i wysokiej jakości papieru [39, 44–46]. Separacja magnetyczna służy do oczyszczania wody, usu-

wania związków siarki i popiołu z pyłu węglowego, czy usuwania tlenków uranu z zanieczyszczonej gleby [39].

4. Podsumowanie

W artykule opisano najważniejsze ceramiczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe, scharakteryzowano ich właściwości oraz przedstawiono praktyczne zastosowania. Z przeglądu wynika, że ta grupa materiałów, posiadająca unikalne właściwości dielektryczne, może znaleźć ważne, przyszłościowe zastosowania, w szczególności przy przesyłaniu i gromadzeniu energii. Powyższe przesłanki sprawiły, że w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych rozpoczęto prace nad otrzymywaniem nadprzewodnika z grupy YBCO. Wyniki tych badań będą przedstawiane sukcesywnie w kolejnych publikacjach*.

Autorzy pracy pragną wyrazić podziękowania dr. hab. inż. Adamowi Witkowi, prof. ICiMB, Dyrektorowi ICiMB za inspirację i owocne dyskusje.

Literatura

- [1] O n n e s H.K., *The resistance of pure mercury at helium temperatures*, „Communication from the Physical Laboratory at the University of Leiden” 1911, Vol. 12, s. 120.
- [2] M e i s s n e r W., O c h s e n f e l d R., *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*, „Naturwissenschaften” 1933, Vol. 21, Nr. 44, s. 787–788.
- [3] J o h n s o n D.W., G y o r g y W.M., R h o d e s W.W., C a v a R.J., F e i d m a n L.C., v a n D o v e r R.B., *Fabrication of ceramic articles from high T_c superconducting oxides*, „Advanced Ceramic Materials” 1987, Vol. 3, s. 364–371.
- [4] L o n d o n H., L o n d o n F., *The electromagnetic equation of the superconductor*, „Proceedings of the Royal Society of London” 1935, Vol. A 149, s. 71–88.
- [5] G i n z b u r g V.L., L a n d a u L.D., *On the Theory of Superconductivity*, „Journal of Experimental and Theoretical Physics” 1950, Vol. 20, s. 1064–1082.
- [6] B a r d e e n J., C o o p e r L., S c h r i e f f e r J.R., *Microscopic Theory of Superconductivity*, „Physical Reviews” 1957, Vol. 106, s. 162–164.
- [7] C y r o t M., P a v u n a D., *Wstęp do nadprzewodnictwa: nadprzewodniki wysokotemperaturowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [8] B e d n o r z J.G., M ü l l e r K.A., *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, „Zeitschrift für Physics B: Condensed Matter” 1986, Vol. 64, Nr. 2, s. 189–193.
- [9] P l e w a J., *Synteza i badanie właściwości nadprzewodników ceramicznych metodami analizy termicznej*, „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej” 2004 nr 1641 „Hutnictwo” z. 73.
- [10] <http://www.azoquantum.com/News.aspx?newsID=4861> (28.12.2016).

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [11] Szewczyk A., Wiśniewski A., Puźniak R., Szymczak H., *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
- [12] Spalek J., *Wstęp do fizyki materii skondensowanej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- [13] Deaver B.S. (Jr.), Fairbank W.M., *Experimental evidence for quantized in superconducting cylinders*, „Physics Review Letters” 1961, Vol. 7, s. 43–45.
- [14] Doll R., Näbauer M., *Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring*, „Physics Review Letters” 1961, Vol. 7, s. 51.
- [15] Pęczkowski P., *Tajemnicza mechanika kwantowa. Doświadczenia potwierdzające korpuskularno-falową naturę materii*, Oficyna Wydawnicza ŁośGraf, Warszawa 2011, s. 253–284.
- [16] Stankowski J., Czyżak B., *Nadprzewodnictwo*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [17] Alagöz S., *Production of YBCO superconductor sample by powder-in-tube method (PITM); and effect of Cd and Ga doping on the system*, „Turkish Journal Physics” 2009, No. 33, s. 69–80.
- [18] Öztürk A., Dogan M., Düzgün I., Celebi S., *The effect of Dy doping on the magnetic behavior of YBCO superconductors*, „Journal of Superconductivity and Novel Magnetism” 2016, Vol. 29, No. 7, s. 1787–1791.
- [19] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*, „Physical Review Letters” 1987, Vol. 58, No. 9, s. 908–910.
- [20] Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T., *A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element*, „Japanese Journal of Applied Physics” 1988, Vol. 2, No. 27, s. L209–210.
- [21] Sheng Z.Z., Hermann A.M., *Superconductivity in the rare-earth-free Tl-Ba-Cu-O system above liquid-nitrogen temperature*, „Nature” 1988, Vol. 332, s. 55–58.
- [22] Karpiński J., Kaldis E., Jilek E., Rusiecki S., Bucher B., *Bulk synthesis of the 81 K superconductor $YBa_2Cu_4O_8$ at high oxygen pressure*, „Nature” 1988, Vol. 336, s. 660–662.
- [23] Putilin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M., *Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$* , „Nature” 1993, Vol. 362, s. 226–228.
- [24] Kawashima T., Matsui Y., Takayama-Muromachi E., *New oxycarbonate superconductors $(Cu_{0.5}C_{0.5})Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n=3,4$) prepared at high pressure*, „Physica C: Superconductivity” 1994, Vol. 224, s. 69–74.
- [25] Schwartz J., Amm K.M., Sun Y.R., Wolters C., *HgBaCaCuO superconductors: Processing, properties and potential*, „Physica B: Condensed Matter” 1996, Vol. 216, No. 3/4, s. 261–265.
- [26] Benzi P., Bottizzo E., Rizzi N., *Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors*, „Journal of Crystal Growth” 2014, Vol. 269, s. 625–629.
- [27] Bennett D., Superconductors, Chemistry LibreTexts.org, rozdz. 10.2, http://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook_Maps/ (28.12.2016).
- [28] Tsarou A., Wytworzenie i określenie własności strukturalnych, transportowych i magnetycznych cienkich warstw i heterostruktur o strukturze perowskitu, PAN, Warszawa 2008, praca doktorska.

- [29] Amado J., Sarmago R., *AC Magnetic susceptibility and morphological development of YBCO HTS formed from Y:Ba:Cu = 1:2:3 and 3:5:8*, „Journal Superconductivity and Novel Magnetism” 2015, Vol. 28, s. 3455–3461.
- [30] Tavana A., Akhavan M., *How T_c can go above 100 K in the YBCO family*, „Physics of Condensed Matter” 2010, Vol. 73, No. 1, s. 79–83.
- [31] Khosroabadi H., Rasti M., Akhavan M., *Structural analysis of $Y_3Ba_5Cu_8O_{19-x}$ high- T_c superconductor by ab initio density functional theory*, „Physica C: Superconductivity” 2014, Vol. 497, s. 84–88.
- [32] Loram J.W., Mirza K.A., Cooper J.R., Tallon J.L., *Superconducting and normal state energy gaps in $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ from the electronic specific heat*, „Physica C: Superconductivity” 1997, Vol. 282/287, s. 1405–1406.
- [33] Kes P.H., Aarts J., Vinokur V.M., van der Beek C.J., *Dissipation in highly anisotropic superconductors*, „Physical Review Letters” 1990, Vol. 64, s. 1063–1066.
- [34] Lee P.A., Nagaosa N., Wen X.G., *Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity*, „Review Modern Physics” 2006, Vol. 78, s. 17.
- [35] Chu C.W., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., *High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system*, „Physical Review Letters” 1987, Vol. 58, s. 911–912.
- [36] Rymaszewski J., Lebioda M., *Nadprzewodniki YBaCuO o zmodyfikowanej stechiometrii*, „Prace Instytutu Elektrotechniki” 2013, z. 261, s. 58–65.
- [37] Paturi P., Raittila J., Grivel J.C., Huhtinen H., Seifi B., Laiho R., Andersen N.H., *Preparing superconducting nanopowder based YBCO/Ag tapes*, „Physica C: Superconductivity” 2002, Vol. 372/376, s. 779–781.
- [38] Onabe K., Doi T., Kashima N., Nagaya S., Saitoh T., *Preparation of $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ superconducting tape formed on silver substrate by chemical vapor deposition technique*, „Physica C: Superconductivity” 2002, Vol. 378/381, s. 907–910.
- [39] Kozak J., *Badania elektromagnesów nadprzewodnikowych w procesie ich wytwarzania i eksploatacji*, „Prace Instytutu Elektrotechniki” 2014, z. 265, s. 11–150.
- [40] Watanabe K., Goto T., Zhu S., Inoue T., *Development of a $YBa_2Cu_3O_7$ filament leads unit*, „Physica C: Superconductivity” 2003, Vol. 384, s. 399–403.
- [41] Ram P., Saxena V.R., Ramamohan T.R., *Fabrication and characterization of dense $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ superconducting wires by extrusion technique*, „Materials Science and Engineering B” 1998, Vol. 52, s. 99–104.
- [42] Selvamani kam M.V., *High temperature superconductor (HTS) wires and tapes*, [w:] *High Temperature Superconductors (HTS) for Energy Applications*, ed. Z. Melhem, Woodhead Publishing, Oxford, UK 2011.
- [43] Pálka R., *Monolityczne nadprzewodniki wysokotemperaturowe, modele makroskopowe i zastosowania*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2008.
- [44] Cieśła A., *Magnetic separation of kaolin clay using free helium superconducting magnet*, „Przegląd Elektrotechniczny” 2012, nr 12, [cz.] b, s. 50–53.
- [45] Ohara T., Kumakura H., Wada H., *Magnetic separation using superconducting magnets*, „Physica C: Superconductivity” 2001, Vol. 357/360, s. 1272–1280.
- [46] Cieśła A., *Use of the low (LTS) and high (HTS) temperature superconductors in the magnetic separation. Economic comparison*, „Przegląd Elektrotechniczny” 2011, nr 3, s. 21–24.

*PAWEŁ PĘCZKOWSKI
PIOTR SZTERNER
ZBIGNIEW JAEGERMANN*

CERAMIC HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS
– DIVISION AND APPLICATION

Keywords: superconductivity, high temperature superconductors, cuprates, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, phase transition temperature, crystal structure.

The article is the review which opens a series of articles on ceramic high-temperature superconductors with particular attention to the superconductor family of cuprates – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. The first part presents a brief history of the discovery of superconducting materials, the definitions of low- and high-temperature superconductors as well as type I and II superconductors. The possibilities of industrial applications of superconducting materials are briefly presented.