تأثير التعويض الثنائي الجزئي لعنصري الفضة Ag والسترونتيوم Sr على الخواص التركيبية والكهربائية للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ الفائق التوصيل عند درجات الحرارة العالية

محمود احمد حمود

قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة الموصل

(أُستلم 9 /12 /2013 ؛ قُبِل 7 /4 /2014)

الملخص

تم تحضير عينات المركب بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. أذ تم التعويض الجزئي لعنصري الفضة والسترونتيوم بعنصري البزموت والباريوم على التوالي للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ وتم دراسة التركيب البلوري للمركب باستخدام أشعة اكس وأظهرت الدراسة بأن المركب المحضر من النوع الرباعي القائم Tetragonal ويحتوي على نسبة عالية من أطوار Bi-2223. ونتيجة للتعويض الجزئي بعنصري الفضة والسترونتيوم في عنصري البزموت Bi والباريوم Ba لاحظنا زيادة حجم حبيبات طور التوصيل الفائق وزيادة في كثافة العينات المحضرة مما يؤدي إلى زيادة درجة الحرارة الحرجة والانتظام في التركيب البلوري وكذلك تم دراسة التأثيرية المغناطيسية للمركبات المحضرة تحت تأثير الضغط الجوي الاعتيادي وفي درجة حرارة المختبر.

الكلمات الدالة: التوصيل الفائق، التوصيل الفائق في درجات الحرارة العالية، التركيب البلوري للمواد فائقة التوصيل.

Effect of Double Partial Substitution of Ag and Sr on Structural and Electrical Properties of High Temperature $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Superconductors

Mahmood A. Hamood

Department of Physics / College of Science/ University of Mosul

ABSTRACT

Solid state reaction method has been used to prepare samples with double partial substitution of Ag and Sr in Bi and Ba respectively, within the compound $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. The crystal structure has been studied by using X- Ray diffraction. The study has found that the prepared sample is tetragonal containing high percentage of Bi-2223 phases. As a result of partial substituting of Ag and Sr in Bi and Ba, it has been noticed that there is increasing in the grains size for super conducting as well as increasing in density which lead to the raising of the critical temperature and arrangement of crystal structure. Also the magnetic susceptibility has been studied under normal atmosphere pressure and room temperature.

Keywords: Super conductors, HTSC, crystal structure of super conductors materials.

المقدمة

تعد التوصيلية الفائقة بمثابة خليط من ظاهرتين أنيتين، الظاهرة الأولى ممثلة في التوصيلية المثالية والثانية في الدايامغناطيسية المثالية، وهي تحدث في عدد من المواد عند تبريدها الى درجات حرارة منخفضة (Hat and Miller, 1988) تسمى هذه بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature). ويرمز لها بالرمز (T_c) . وعند درجة الحرارة الحرجة تتحول المادة من الحالة الاعتيادية (Normal State N.S) إلى حالة التوصيلية الفائقة (Super conducting S.C) (Gallop, 1990) وان قيمة درجة الحرارة الحرجة تختلف من عنصر لآخر.

يعد المركب قيد الدراسة أحد المركبات فائقة التوصيل في درجات الحراري العالية والتي اكتشفت من قبل العالم (Bednorz and Muller, 1986). ثم اكتشفت مركبات أخرى مثل YBCO والتي اجتازت درجة حرارة تحولها T_c درجة غليان النتروجين السائل 77 K ومنها المركب Bi-Sr-Ca-CuO الذي هو من عائلة المركبات فائقة التوصيل والتي لها التركيب $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Cu_nO_{2n+4}$ حيث إن $n=1,2,3,4$. تتكون هذه المركبات من طبقات في تركيب تدعى البيرفوسكايت ذات البعدين كما في الشكل (1) علما ان أكثر التراكيب دراسة $n=2$ ، تم اكتشاف مركب من قبل العالم (Maeda *et al.*, 1988) في اليابان حيث $n=1$ ودرجة حرارة التحول 12 K، استمر البحث لمدة طويلة دون كسر حاجز 12 K حتى اكتشف مركب النايوبيوم NbN في اوائل الأربعينات حيث وصلت درجة حرارة التحول إلى حوال (15 K) واستمرت هذه الدرجة لمدة ثلاثين سنة وبالتحديد حتى عام (1973) وبقي علماء الفيزياء حتى عام (1986) يعتقدون إن نظرية BCS غير قابلة التطبيق فوق 30 K، بعد ذلك تم التوصل إلى درجة حرارة تحول 88 K للمركبات التي فيها $n=2$ ، وتوصل العلماء الى اكتشاف المركب $n=3$ بدرجة حرارة تحول 80 K. وبعد ذلك بعدة سنوات تم اكتشاف مركب (Bi-Sr-Ca-Cu-O) ذي درجة التحول البالغة (110 K) من قبل العالم (Chu *et al.*, 1987)، ثم اكتشف مركب الثاليوم (Tl-Ba-Ca-Cu-O) الذي يفقد مقاومته الكهربائية عند (125K) من قبل العالم (Yuan *et al.*, 2004). وتمت دراسة المركب $(YBa_2Cu_3O_7)$ من قبل (Ali, 2007) وازدادت بذلك الحركة البحثية بهذا الاتجاه واخذ الباحثون يبحثون عن مركبات أخرى حيث توصلوا إلى درجة تحول (164 K). أما المركبات التي لا تحتوي على عناصر الأثرية النادرة فقد حضرت من قبل (Maeda *et al.*, 1988) إن أهمية المركب Bi-Sr-Ca-CuO تكمن في عدم احتوائه على عناصر الأثرية النادرة القليلة الوجود في القشرة الأرضية إضافة إلى ذلك فمن هذا المركب تم تصنيع أسلاك توصيل لنقل الطاقة الكهربائية بواسطته والشكل (2) يوضح التطور التاريخي لارتفاع درجة التحول مع مختلف المركبات فائقة التوصيل التي تم تحضيرها من درجة حرارة 4.2 K حتى الوصول إلى 164 K (Johnston, 2009).

الشكل 1: تراكيب البيرفوسكايت في المركبات ذات التوصيل الفائق (Neeraj, 2003)

الشكل 2: تاريخ اكتشاف بعض المواد فائقة التوصيل الكهربائي وتطور درجة الحرارة الحرجة لها خلال الفترة الماضية (Johnston, 2009)

يهدف هذا البحث لاستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+8}$ لتحضير المركب من خلال التعويض الجزئي لعنصري الفضة والسترونتيوم بعنصري البزموت والباريوم على التوالي ومن ثم دراسة التركيب البلوري للمركبات الناتجة.

الجزء العملي

المواد المستخدمة في تحضير العينات

تم استخدام المواد الآتية في تحضير العينات:

1. مواد كيميائية ذات نقاوة تصل الى 99.999% وهي اوكسيد الفضة Ag_2O_3 واوكسيد النحاس CuO وكاربونات الباريوم BaCO_3 واوكسيد الكالسيوم CaO واوكسيد البزموت Bi_2O_3 (الماني المنشأ).
 2. كحول الايزوبروبانول $\text{Isopropanol (C}_3\text{H}_8\text{O)}$ ويسمى أيضا 2-propanol أو اسيتون.
 3. غاز الأوكسجين وقد استخدم لتوفير الجو المشبع بهذا الغاز أثناء عملية التليد.
- الأجهزة المستخدمة في تحضير العينات:
1. تم استخدام الأجهزة الآتية أثناء عملية تحضير العينات وهي:
 1. ميزان حساس نوع (G.M.B.A) ذو دقة مقدارها (10^{-4} gm) .
 2. بودقة خزفية Ceramic Boat
 3. هاون صغير من العقيق Gate mortar
 4. فرن حراري ذو درجة حرارية بحدود (1400°C) .
 5. منظم لدرجات الحرارة العالية (Furnace Controlling).
 6. فرن من النوع المبطن بالخزف والفخار Furnace.
 7. مكبس هيدروليكي (Hydraulic press).
 8. جهاز قياس التأثيرية المغناطيسية (Magnetic susceptibility balance).

طريقة تحضير العينات:

تم تحضير العينات بمزج أوزان مختلفة للمواد المحضرة ومن ثم كبسها، إذ يتم وضع هذه المواد داخل بودقة ثم تطحن طحنا جيدا باستخدام طاحونة مصنعة من مادة المرمر (Gate Mortar) لمدة ساعتين ويضاف الأسيتون أثناء عملية الطحن وذلك لتفادي تساقط أو فقدان قسم من المسحوق أثناء عملية الطحن، ثم يوضع الخليط في اسطوانة ونقوم بتدويرها بعدة اتجاهات لمدة ساعة أيضا لكي يصبح الخليط متجانسا ويوضع الخليط في جفان سيراميكية في داخل فرن كهربائي وبدرجة حرارة تتراوح بين 100°C (60 – 50) وذلك للتخلص من كحول الايزوبروبانول، عندئذ تكبس على شكل أقراص ومن ثم توضع في داخل فرن حراري وترفع درجة حرارتها الى 850°C وبمعدل تسخين (120°C/hr) يبقى هذا النموذج لمدة 12 ساعة ثم يترك ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة وتسمى هذه العملية بالتلدين كما موضح في الشكل (3). واخيرا تم التعويض الجزئي للفضة Ag بعنصر البزموت Bi ونسب مختلفة $x = y = 0.0 - 0.4$ وفي نفس الوقت تعويض السترونتيوم Sr بعنصر الباريوم Ba .

الشكل 3: عملية التلدين

النتائج والمناقشة

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لفحص النماذج المحضرة للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ وبنسب مختلفة لـ x والتي تم تحضيرها بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ودرجة تلدين 850°C وتحت ضغط هيدروستاتيكي 9 ton/cm^2 ومن ثم تم تحليل نتائج الأشعة السينية لمعرفة البنية التركيبية للنماذج وتم فحص التركيب البلوري بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية الشكل (4) في قسم المواد (العراق وزارة العلوم والتكنولوجيا)، وكان الجهاز يتصف الخصائص والمواصفات الآتية:

Target : Cu ,
 Wave: 1.54060 (Å)
 Voltage: 40.0 (kV), Current: 30.0 (mA)
 Range: 20.000 – 60.000 (deg)
 Step: 0.0500 (deg), Speed: 5.0000 (deg/min))

الشكل 4: جهاز الأشعة السينية المستخدم

أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية لهذه العينات انتظاما في التركيب البلوري كما مبين في الأشكال (5-9).

الشكل 5: حيود الأشعة السينية للمركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند $x=y=0.0$

20

الشكل 6: حيود الأشعة السينية للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند $x=0.1$

20

الشكل 7: حيود الأشعة السينية للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند $x = 0.2$ الشكل 8: حيود الأشعة السينية للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند $x = 0.3$ الشكل 9: حيود الأشعة السينية للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند $x = 0.4$

تم حساب قيم أبعاد الشبيكية a, b, c بعد استخدام تقنية حيود الأشعة السينية ومعرفة الطول الموجي المستخدم و الزاوية من خلال الرسم تمكنا من حصول على المسافة البينية بين المستويات البلورية باستخدام قانون براك للحيود:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

حيث ان n اعداد صحيحة، λ طول الموجي، d المسافة البينية بين المستويات البلورية

ومن ثم تحسب الزوايا θ من القيم d ونحسب قيمة d من خلال استخدام قانون براك المعادلة (2). لكل قيمة d هنالك معاملات ميلر (hkl) كما مبينة في الجدول (5-1). فإذا تحققت العلاقة $a \neq b \neq c$ او العلاقة $a = b \neq c$ فان هذا يعني ان التركيب البلوري للمركب من النوع الرباعي القائم اي يمتلك خاصية التوصيل الفائق (Ali, 2007). وباستخدام برنامج في الحاسبة

الالكترونية يمكن معرفة الأبعاد الذرية للتركيب البلوري للنماذج قيد البحث وحساب أبعاد الشبكة (a, b, c) ومعاملات ميلر من خلال استخدام البرنامج والمعادلات 2 و 3.

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad \text{-----} (2)$$

تبين من خلال الفحص أن النماذج من النوع رباعي القائم (Tetragonal) وأظهرت زيادة في البعد (c) مما يدل على انتظام في التركيب البلوري وأكثر انتظاما عند $x = y = 0.4$. أما قيم a, b, c فهي $a = b = 5.3 \text{ \AA}$, $c = 40.2 \text{ \AA}$ وتتغير هذه القيم بتغير الضغط والتعامل الحراري.

الجدول 1: زوايا الحيود للمركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند درجة حرارة تليدين (840°C) وقيمة ($x = y = 0.0$)

2θ	d_{hkl}	hkl
27.74	3.21	(0013)
24.25	3.66	(0018)
13.46	6.57	(0004)

الجدول 2: زوايا الحيود للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند درجة حرارة تليدين (840°C) وقيمة ($x = y = 0.1$)

2θ	d_{hkl}	hkl
27.74	3.21	(0013)
24.25	3.66	(0018)
13.46	6.57	(0004)

الجدول 3: زوايا الحيود للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند درجة حرارة تليدين (840°C) وقيمة ($y = 0.2$)

2θ	d_{hkl}	hkl
13.78	6.42	(0016)
27.70	3.21	(0014)
10.96	8.06	(0013)

الجدول 4 : زوايا الحيود للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند درجة حرارة تليدين (840°C) وقيمة ($y = 0.3$).

2θ	d_{hkl}	hkl
27.52	3.23	(0013)
27.96	3.18	(0014)
28.22	3.15	(0014)

الجدول 5: زوايا الحيود للمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ عند درجة حرارة تليدين (840°C) وقيمة x ($=y = 0.4$)

2θ	d_{hkl}	hkl
27.66	3.22	(0018)
27.79	3.20	(0018)
27.52	3.23	(0014)

حساب التأثيرية المغناطيسية في درجة حرارة المختبر

تم استخدام جهاز (magnetic susceptibility balance) في حساب التأثيرية المغناطيسية الكتلية (Mass)
(Magnetic susceptibility) وحسب المعادلة التالية:

$$X_m = \frac{C_{bal} l (R - R_0)}{10^9 m}$$

X_m : التأثيرية المغناطيسية الكتلية، C_{bal} : ثابت المعايرة، m : كتلة النموذج بالغرام، l : طول النموذج، R : قراءة الجهاز بوجود المادة داخل الأنبوبة، R_0 : قراءة الجهاز بعدم وجود المادة داخل الأنبوبة.

وبعد إجراء الحسابات حصلت على النتائج المدرجة في (الجدول 6)، أذ نجد أفضل القيم هي عندما ($x = 0.4$) حيث نجد إن قيم التأثيرية تقل عند هذه النسبة من التعويض وكما موضحة بالجدول (6) حيث تقترب من الدايامغناطيسية مما يعطي مؤشرا على تحولها إلى مواد فائقة التوصيل بسهولة.

الجدول 6: قيم التأثيرية المغناطيسية للمركبات المحضرة عند درجة حرارة المختبر 25°C

المركب	التأثيرية (χ)
$\text{Bi}_{2-0.1}\text{Ag}_{0.1}\text{Ba}_{2-0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	481.5×10^{-10}
$\text{Bi}_{2-0.2}\text{Ag}_{0.2}\text{Ba}_{2-0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	377.9×10^{-10}
$\text{Bi}_{2-0.1}\text{Ag}_{0.3}\text{Ba}_{2-0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	448.8×10^{-10}
$\text{Bi}_{2-0.4}\text{Ag}_{0.4}\text{Ba}_{2-0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	286.7×10^{-10}

الاستنتاجات

إن تحليل طيف الأشعة السينية الموضح في الأشكال (9-5) أظهر توافقاً بين مواقع العناصر في هذه المنحنيات مقارنة مع مواقعها في المنحنيات القياسية العالمية، إذ تظهر القمم واضحة وحادة عند $2\theta = 27^\circ$ إذ يكون التركيب البلوري رباعياً قائماً (Tetragonal) بمزيج من الطورين (2122)، (2223).

إن أفضل تعويض ثنائي جزئي لعنصري الفضة والسنترونيتيوم لقيم $(x = y)$ أي أفضل نسبة تعويض بالمركب $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ هي عند $(x = y = 0.4)$ يصبح المركب أكثر انتظاماً ومن النوع الرباعي القائم Tetragonal ويحتوي على نسبة عالية من أطوار Bi-2223، وإن درجة الحرارة الحرجة هي بحدود 15 كلفن. ومن خلال معرفتنا لقيمة d (المسافة بين مستويات البلورية) المعطاة ضمن بيانات X-ray. والتي تحقق قانون براك. وباستخدام برنامج Cart x-ray والمقارنة مع النماذج العالمية تم الحصول على معاملات ميلر للقمم (hkl) ومن ثم إيجاد أبعاد الشبكة من خلال القوانين والبرامج الخاصة.

ومن خلال استقصاء القمة عند $(2\theta = 27^\circ)$ نلاحظ أن شدة القمة وحدثها أصبحت أفضل مما كانت عليه وهذا يدل على أن المركب بدأ يميل إلى انتظام أكثر مما كان عليه مع ملاحظة إن القمة عند زاوية 28.2° والتي تمثل طبقة (CuO) هي حالة طور الانتقالي. وبقي المركب محافظاً على شكله الرباعي القائم (Tetragonal) وبأبعاد الشبكة أفضل. إن التعويض الثنائي منح المركب طبقات إضافية ومنتظمة من (CuO) والتي لها دور كبير في عملية التوصيل الكهربائي الفائق وبهذا أصبح المركب في أفضل حالاته من الانتظام والاستقرار والتي تساعد على توفير مسارات آمنة لنقلات التيار الكهربائي في الموصل الفائق.

كذلك تبين إن التأثيرية المغناطيسية للنماذج المحضرة هي كما موضحة بالجدول حيث نجد إن أفضل قيمة هي عند قيم $(x = 0.2, x = 0.4)$ حيث نجد إن قيم التأثيرية تقل عند هذه النسب من التعويض وكما موضحة بالجدول (6) حيث تقترب من الدايامغناطيسية مما يعطي مؤشراً على تحولها إلى مواد فائقة التوصيل بسهولة.

المصادر

- Ali, A.D. (2007). Study of partial substitution effect of Tl, Sr, and La, on structure and electrical properties of high temperature $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ super conductor. Ph.D. Thesis, College of Education, University of Mosul. Iraq.
- Bednorz, J.G.; Muller, K.A. (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Physik, B*, **64**(1), 189–193.
- Chu, C.W.; Wang, Y.Q.; Huang, Z.J.; Gao, L.; Meng, R.L.; Hor, P.H. (1987). Superconductivity at 93K in a new mixed- phase Y-Ba-Cu-O compound at ambient pressure. *Physical Review Letters*, **58**(9).
- Gallop, J.C. (1990). "SQUIDS, The Josephson Effects and Superconducting Electronics". CRC Press. pp. 3, 20.
- Hat, F.W.E.; Miller, J.H. (1988). "High Temperature Super Conductor Materials". Marcel Dekker, Inc., 37p.
- Johnston, H. (2009). Type-1.5 superconductor shows its stripes. *Physics World* (Institute of Physics).

- Meada, H.; Tanaka, Y.; Fukutumi, M.; Asana, T. (1988). A new high $-T_c$ oxide superconductors without rare earth element. *Jpn, J. Appl. Phys.* **27**(2), L209.
- Neeraj, K. (2003). Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics. ISBN 0-8247-0823-7.
- Tagano, K. (1988). Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca- Cu- O superconductor. *Appl. Phys. Lett.*, **53**(14), 1329-1331.
- Yuan, Y.; Jiag, J.; Gai, X.Y. (2004). *Appl. Phys. Lett.*, **84**(12), 2127- 2129.