تاثير التعويض الجزئي لـ Pb على الخواص التركيبية والكهربائية للمركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية

خالد حمدي رزيج[١] ، عبد الكريم دهش علي[٢] ، نهاد علي شفيق عباس[١]

[١] قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[٢] قسم الصيدلة ، معهد التقني الدور ، الدور ، العراق

(تاريخ الاستلام: ١٢ / ١٠/ ٢٠٠٩ ، تاريخ القبول: ١٤/ ٢ / ٢٠١٠)

*مستل من رسالة الماجستير للباحث الثالث

الملخص

تضمنت هذه الدراسة تحضير عينات المركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\square}$) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وباستخدام طريقة التلدين وتحت ضغوط هيدروستاتيكية مختلفة ودرجات حرارة تلدين مختلفة ووجد ان درجة حرارة التلدين (1123 K) والضغط الهيدروستاتيكي $8\ ton/cm^2$ هما افضل الظروف للحصول على عينات المركب المذكور الحاوية على خاصية التوصيل الكهربائي الفائق في درجات الحرارة العالية.

واظهر من قياسات حيود الاشعة السينية للمركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\square}$) انه ذات تركيب بلوري من النوع الرباعي القائم (Tetragonal) .

والتعويض الجزئي لعنصر Pb في العنصر Bi ليصبح المركب في الصيغة الاتية ($Bi_{2-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\square}$) وبنسب مختلفة لـ (x) مساوية الى (0.1,0.2,0.3,0.4) .وقد اظهرت دراسة فحص التركيب البلوري بان التركيب يبقى محافظا على النوع الرباعي القائم (Tetragonal) . بينما ازدادت درجة الحرارة الحرجة من (128 K) الى (135 K) وذلك عند زيادة قيمة (x) من (0.1,0.2) وفي حالة زيادة قيمة x الى (0.3,0.4) تغير المركب من الرباعي القائم (Tetragonal) الى المعيني القائم (Orthorhombic) .

المقدمة Introduction

ان اول من اكتشف ظاهرة انعدام المقاومة هو العالم (Kamerlling Onnes) عام ١٩١١ اذ لاحظ انخفاض مقاومية الزئبق الصلب وهبوطها المفاجئ الى الصفر عند درجة حرارة حرجة مقدارها (4.2 K) [١] .

بدأ الاهتمام في الاونة الاخيرة من قبل الباحثين بالحصول على مواد ذات توصيلية فائقة للكهربائية وذلك نظرا لاهميتها الصناعية ، وتعرف خاصية التوصيل الكهربائي الفائق (Super Conductivity-S.C) بانها ظاهرة انعدام كل من المقاومة الكهربائية والفيض المغناطيسي داخل عدد من المواد عند تبريدها الى درجات حرارة منخفضة [٢] وتسمى هذه الدرجة الحرارية بالدرجة الحرارية الحرجة (Critical – Temperature) . ويرمز لها بالرمز (Tc) وتختلف قيمة درجة الحرارة الحرجة (Tc) من مادة الى اخرى .

الدراسات السابقة

وفي عام ١٩٩٧ قام الباحث (Khalid et al.) [٣] وجماعته بتحضير المركب $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}O_y$ ، اذ تم استبدال عنصر Cu بعنصر التليريوم . واما المركب $Bi_{1.6}Pb_{0.3}Te_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}O_y$ فقد تم استبدال عنصر Pb جزيئا بعنصر (Te) فوجد ان الطور (٢٢٢٣) هو المسيطر في النماذج (العينات) التي تم فيها استبدال عنصر Cu جزيئا للعنصر Te وان هذه النماذج كانت المعاملة الحرارية لها بحدود K (1376-1046) تنشأ فيها اطوار ثانوية غير مرغوب فيها تكون غير مستقرة في درجات حرارة اقل من 1376 K ولكن عندما نستبدل عنصر Pb جزيئا بعنصر (Te) فان العينات (النماذج) تكون مستقرة في درجات حرارة اقل من (١٣٤٦ K) .

كما درس الباحث .Ali عام (2007) [4] الخواص التركيبية والكهربائية للمركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل . وحصل على درجة حرارة حرجة اكثر من (135 K) عند درجة حرارة (1123 K) وتحت ضغط هيدروستاتكي $9\ ton/cm^2$.

الهدف من البحث

ان الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو استقصاء تاثير التعويض الجزئي ل Pb في المركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\square}$ والضغط الهيدروستاتيكي المسلط ودرجات حرارة التلدين ونسبة الاوكسجين على الخواص (التركيبية والحجمية والسطحية) وعلى درجات الحرارة الحرجة للمركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ومن اجل تحقيق هذه الدراسة لاهدافها استخدمنا تقنية الاشعة السينية وتقنية المجهر الالكتروني الماسح وتقنية قياس المقاومة .

تحضير العينات

من اجل تحضير العينات وجب توفير المواد والمستلزمات الآتية :

المواد المستخدمة في تحضير العينات

تم استخدام المواد الاتية في تحضير العينات :

١. مواد كيميائية ذات نقاوة تصل الى ٩٩,٩٩٩% وهي اوكسيد الرصاص Pb_2O_3 واوكسيد النحاس Cu O وكاربونات الباريوم $Ba\ CO_3$ وكاربونات الكالسيوم $Ca\ CO_3$ وكاربونات البزموث Bi_2CO_3 (الماني المنشأ).

٢. كحول الايزوبروبانول (C_3H_3O) Isopropanol ويسمى ايضا 2-propanol .

٣. غاز الاوكسجين O_2 وقد استخدم لتوفير الجو المشبع بهذا الغاز اثناء عملية التلبيد (Sintring) وعملية التلدين (Annealing) .

الاجهزة المستخدمة

تم استخدام الاجهزة الاتية اثناء عملية تحضير العينات وهي :

١. ميزان حساس نوع (G.M.B.A) ذو دقة مقدارها (0.0001 gm) .

٢. بودقة خزفية Ceramic Boat

٣. هاون صغير من العقيق Gate mortar

٤. فرن حراري ذو درجة حرارية بحدود (1423 K) .

٥. منظم لدرجات الحرارة العالية (Furnace Controlling)

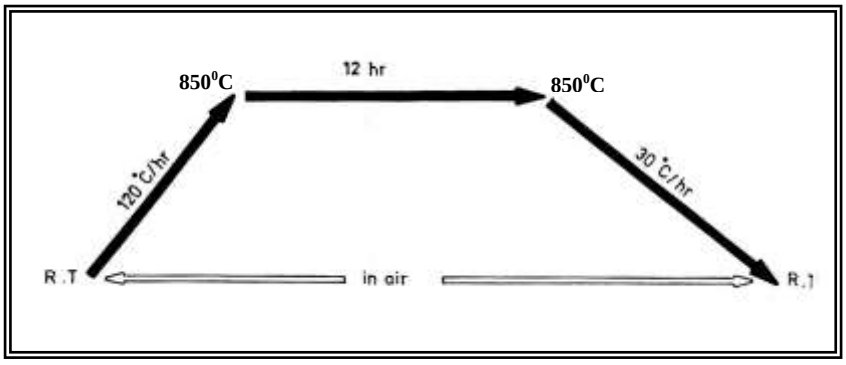
٦. فرن من النوع المبطن بالخزف والفخار Furnace .
٧. مكبس هيدروليكي (Hydraulic press) .

طرائق تحضير العينات

تم تحضير العينات بطريقتين هما طريقة التلدين المباشر Sintring method وطريقة التلدين على مرحلتين Annealing method.

طريقة التلدين المباشر Sintring method

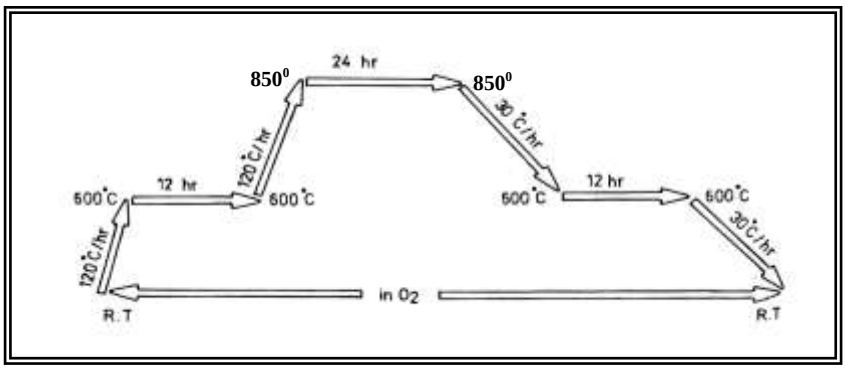
يتم وضع العينة داخل الفرن المبرمج وتتم عملية التلدين كما في الشكل(١)



الشكل (١) يبين عملية التلدين المباشر في جو مشبع بالاوكسجين

طريقة التلدين على مرحلتين The annealing method

يتم وضع العينة داخل الفرن المبرمج وتتم عملية التلدين غير مباشر كما في الشكل (٢)

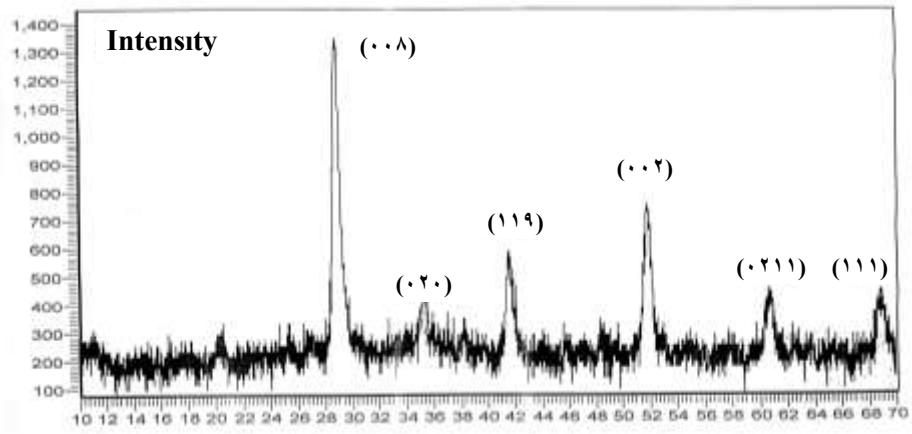


الشكل (٢) عملية التلدين على مرحلتين للمركب في جو مشبع من الاوكسجين [٥]

النتائج والمناقشة

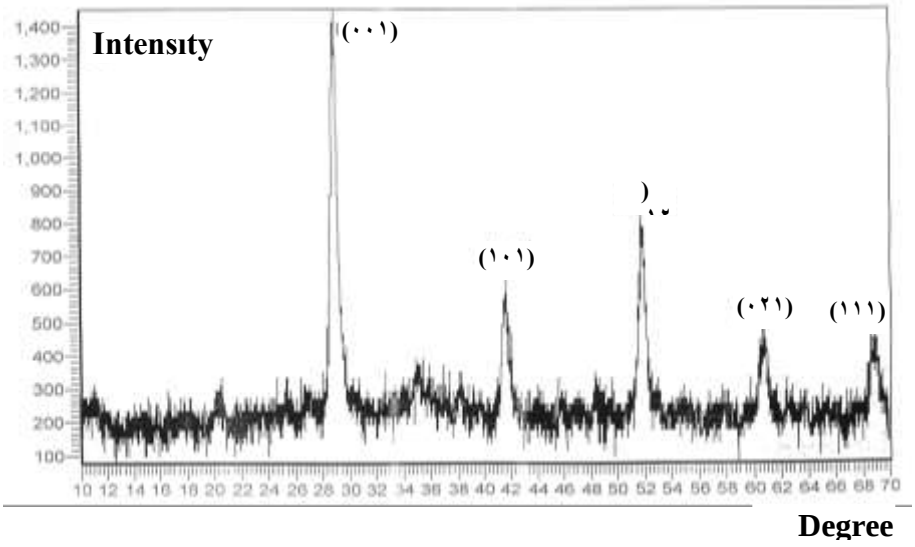
لقد تمت دراسة الخصائص التركيبية الحجمية باستخدام جهاز الاشعة السينية (x-ray-diffraction) لدراسة التركيب البلوري لهذه المركبات ومدى تاثير درجة حرارة التلدين والضغط الهيدروستاتيكي على هذه المركبات ومن ثم دراسة تاثير التعويض للعنصر Pb في المركب Bi_{2-x} Pb_x Ba_2 Ca_2 Cu_3 $O_{10+\delta}$. للحصول على افضل تركيب بلوري للمركب بعد اضافة عنصر الرصاص للمركب.

لقد اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية أن التركيب البلوري بقي محافظا على نوعه (Tetragonal) مع زيادة واضحة في طول c وكانت قيم ابعاد الشبيكة تساوي a = b= 5.42 ^{0}A , c = 33.1 ^{0}A وذلك عند تعويض قيمة (x) (x = 0.05) مع ظهور قمم غريبة عند الزاوية 2θ= 51.8 ^{0}A والتي تشير الى وجود ذرات (Pb) في المركب على هيئة اوكسيد وكما مبين في الشكل (٣).

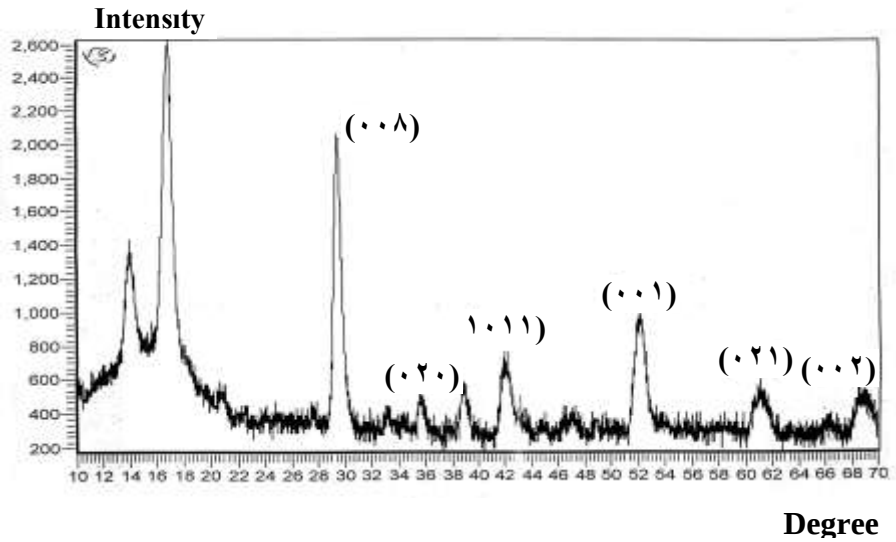


الشكل (٣) حيود الاشعة السينية للمركب ($Bi_{2-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) عندما x = 0.05 .

أما عند زيادة قيمة (x) بنسبة (0.1,0.2) نلاحظ من خلال دراستنا لحيود الاشعة السينية للمركب ان التركيب بقي محافظا على نوعه (Tetragonal) مع زيادة واضحة في طول المحور c وكانت قيم ابعاد الشبيكة تساوي $a = b = 5.41 , c = 33\ ^0A$, $a=b=5.42 , c = 34\ ^0A$ على التوالي ان هذه القيم توكد العمل فقد ظهرت من خلال دراسة حيود الاشعة السينية قمم عالية وبارزة وواضحة ومنفصلة من بعضها البعض كما في الشكل (٤) . وهذا يفسر مدى تاثير درجة حرارة التلدين وكذلك التعويض الجزئي للعنصر Pb في العنصر Bi على التركيب البلوري الذي ادى الى ارتفاع شدة قمم الحيود . وهذا دليل على تحسن التركيب البلوري أي زيادة حجم الحبيبات وهذه القيمة تتفق مع دراسات سابقة [4] وذلك تبين ان افضل تعويض جزئي لعنصر Pb في العنصر Bi هو (0.2) كما في الشكل (٥) .

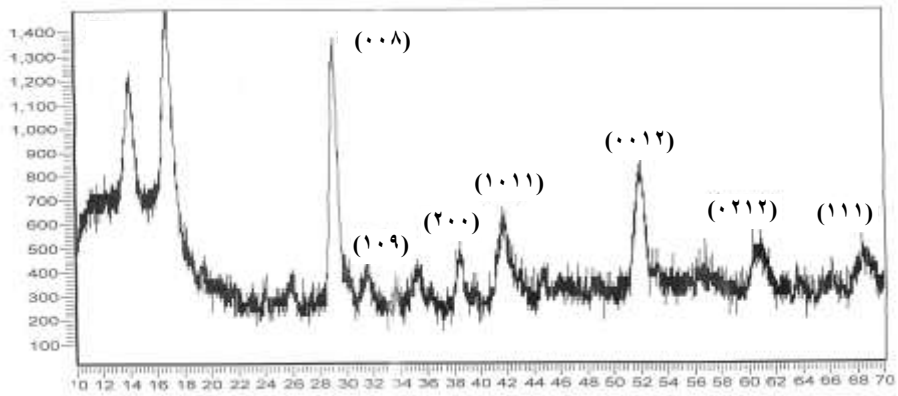


الشكل (٤) حيود الاشعة السينية للمركب ($Bi_{2-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) عدما x = 0.1

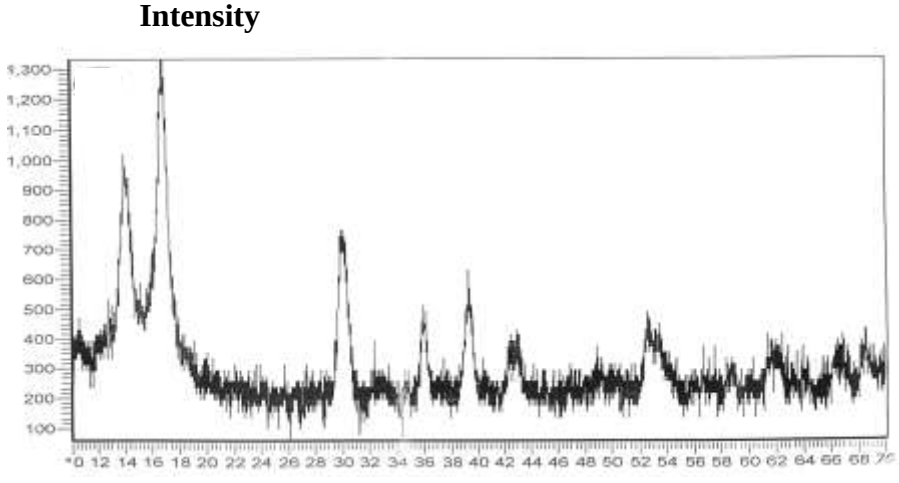


الشكل (٥) حيود الاشعة السينية للمركب (Bi_{2-x} $Pb_x$$Ba_2$ $Ca_2$$Cu_3$ $O_{10+\delta}$) عندما x = 0.2

بينما عند زيادة عنصر Pb في المركب الى (0.3,0.4) نلاحظ من خلال دراستنا لحيود الاشعة السينية للمركب ان التركيب قد تغير في الطور من Tetragonal الى Orthorhombic مع أختفاء قمم بعض زوايا الانعكاس وكما مبين في الشكل(٦)، (٧) على التوالي وان قيم ابعاد الشبيكة كما يأتي a = 5.43 ^{0}A ,b = 5.42 ^{0}A,c =30 ^{0}A, a =5.43 ^{0}A ,b =5.41 ^{0}A ,c=32.3 ^{0}A على التوالي . ان نتائج هذه الدراسة التي تم الحصول عليها تتفق مع ابحاث سابقة [4].



الشكل (٦) حيود الاشعة السينية للمركب (Bi_{2-x} $Pb_x$$Ba_2$ $Ca_2$$Cu_3$ $O_{10+\delta}$) عندما x = 0.3



الشكل (٧) حيود الاشعة السينية للمركب (Bi_{2-x} $Pb_x$$Ba_2$ $Ca_2$$Cu_3$ $O_{10+\delta}$) عندما x = 0.4

بعد الحصول على قيم الزوايا من الرسم البياني وجدنا قيم d_{hkl} عن طريق تطبيق قانون براك للحيود كما مبين في الجدول (١)

$$2d_{hkl}\,Sin\theta_2 = n\lambda$$

الجدول(١) زوايا الحيود لمسحوق المركب $Bi_{2-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3\,O_{10+\delta}$ عند x = 0.1 تحت ضغط 8 ton / cm^2 ودرجة تلدين 1123 K

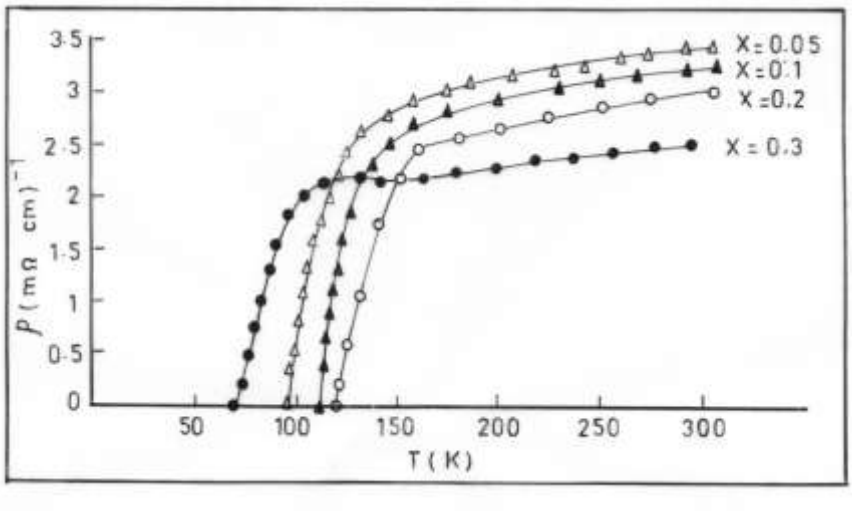
2θ	d_{hkl}	Hkl
29	3.052	(0012)
35.2	2.254	(109)
38.3	2.345	(200)
41.6	2.166	(1011)
51.6	1.766	(0012)
56	1.656	(0024)
60	1.577	(0212)
68	1.3660	(1115)
76	1.244	(0214)
84.3	1.146	(0020)

دراسة الخصائص الكهربائية للمركب $Bi_{2-x}\,Pb_x\,Ba_2\,Ca_2\,Cu_3\,O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي:

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للمركب عند التعويض الجزئي للعنصر Pb في العنصر Bi للمركب $Bi_{2-x}\,Pb_x\,Ba_2\,Ca_2\,Cu_3\,O_{10+\delta}$ وبنسب مختلفة لـ (x) اذ كانت قيمة 0.3,0.4 , 0.2 , 0.1 , x = 0.05 . كما مبين في الشكل (٨) .

بينت الدراسة للنماذج المحضرة عندما كانت نسبة التعويض (x= 0.05) ازدياد درجة الحرارة الحرجة للعينة من (128 K) الى (131 K) وعند زيادة نسبة التركيز الى x = 0.1 ازدادت درجة الحرارة الحرجة من (128 K) الى (132 K) .

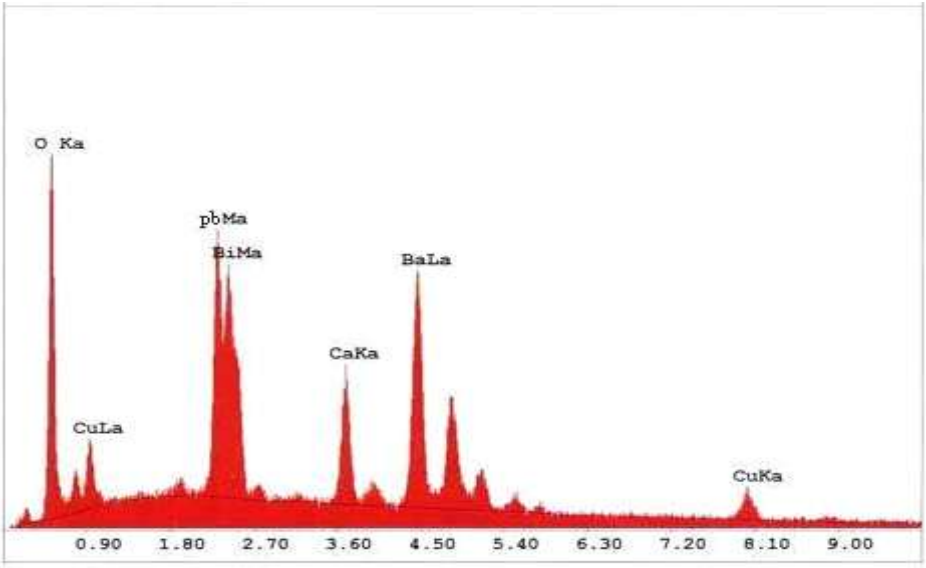
وعند زيادة نسبة التركيز لـ Pb بنسبة x = 0.2 ازدادت درجة الحرارة الحرجة من (128 K) الى (135 K) ان هذه النتيجة يمكن تفسيرها على ان المركب اخذ دور الكمال في التركيب البلوري وهذه النسبة من التعويض ادت الى زيادة درجة الحرارة الحرجة كذلك زيادة نسبة الاوكسجين مع زيادة التركيز مما ادى الى زيادة درجة الحرارة الحرجة.



الشكل (٨) : العلاقة بين المقاومية ودرجة الحرارة الحرجة للمركب $Bi_{2-x}\,Pb_x\,Ba_2\,Ca_2\,Cu_3\,O_{10+\delta}$ عندما تكون (x) تساوي x= 0.05 , 0.1 , 0.2 , 0.3

دراسة الخصائص التركيبية السطحية للمركب $Bi_{2-x}\,Pb_x\,Ba_2\,Ca_2\,Cu_3\,O_{10+\delta}$ باستخدام المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopie:

لقد تمت دراسة المسح الالكتروني للعينة بواسطة المجهر الالكتروني عند التعويض الجزئي لعنصر Pb في عنصر Bi وبنسب 0.3, x = 0.05 , 0.2 , 0.1 اذ لاحظنا الانتظام في تجانس المادة وكما لاحظنا من ظهور المناطق المظلمة الداكنة والمناطق المضيئة اذ ان نسبة المناطق الداكنة اكثر من المضيئة وكانت متجانسة . هذا يدل على زيادة نسبة العناصر الثقيلة مثل البزموث (Bi) واوكسيد النحاس (CuO) وزيادة نسبة الاوكسجين فقد تطابقت مع دراسة حيود الاشعة السينية للمركب وزيادة درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب. وكما مبين في الشكل (٩) هذا يدل على صحة العمل ويطابق النتائج اذ اخذ المركب دور الكمال في التركيب البلوري وزيادة درجة الحرارة الحرجة وهذا سبب زيادة نسبة طبقات CuO وزيادة نسبة الاوكسجين في المركب. وكما مبين في العلاقة البيانية بين شدة الاشعة وطاقة الالكترون. ان هذه النتائج تؤكدها دراسات سابقة [٧] ، ولكن عن زيادة نسبة تركيز (x) اكثر من (٠,٢) و (٠,٣) الى المركب لاحظنا انخفاضا في شدة القمم لهذه المواد دلالة على تاكيد عملنا في دراسة حيود الاشعة السينية اذ انخفضت نسبة الاوكسجين في المركب وقل الانتظام في التركيب البلوري مما سبب انخفاظا في درجة الحرارة الحرجة [٧] [٨] [٩] [١٠] .



الشكل (٩) : الفحص المجهري للمركب ($Bi_{2-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton / cm^2 ودرجة حرارة تلدين ١١٢٣ K عندما x =0.1

الاستنتاجات Conclusions :

تضمنت هذه الدراسة تحضير عينات المركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ باستخدام طريقة التلدين وتحت درجات حرارة تلدين مختلفة (1083 K-1163 K) وضغوط هايدروستاتيكية مختلفة تراوحت من (6- ton /cm^2 9) ومن خلال هذه الدراسة تبين ان درجة حرارة التلدين (1123 K) هي الدرجة الحرارية المثالية . وافضل ضغط هيدروستاتيكي هو 8 ton / cm^2 عند درجة حرارة التلدين (1123 K) . هما افضل الظروف للحصول على عينات المركب المذكور ، فقد كان لها دور اساسي ومهم في عملية التنظيم البلوري للمركب اذ تؤدي درجة حرارة التلدين هذه الى عملية الانفصال للمستويات بعضها عن البعض الاخر وبالتالي الحصول على نظام بلوري اكثر كمالا وتنسيقا وهذا الانتظام البلوري يوفر المسارات الامنة لحاملات الشحنة ازواج كوبر (Cooper pairs) في المواد ذات التوصيلية الفائقة لذا نلاحظ الزيادة في درجة حرارة تحول المادة (Tc) .

اضافة الى ان عملية كبس النماذج لها دور اساسي في عملية الانتظام للتركيب البلوري فقد اعطت افضل خواص تركيبية عند ضغط هيدروستاتيكي 8 ton / cm^2 وهي من العوامل المهمة والمؤثرة على ظروف تحوير المركب الفائق التوصيل الكهربائي .

من خلال دراسة حيود الاشعة السينية للمركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الذي تم تحضيره عند درجة حرارة تلدين (1123 K) وضغط هيدروستاتيكي 8 ton /cm^2 تبين انه يمتلك تركيبا بلوريا من النوع الرباعي القائم (Tetragonal) .

المقترحات Recommendation :

ايجاد مركبات اخرى للحصول على افضل قيمة لدرجة الحرارة الحرجة وذلك باستبدال عناصر اخرى بالعناصر المذكورة مثلا استخدام عنصر الزئبق والتاليوم بدل من عنصر البزموث.

– تحضير عينات على هيئة غشاء رقيق Thin film باستخدام طريقة التبخير.

– تحضير عينات على هيئة غشاء رقيق Thin film باستخدام طريقة التبخير.

– استخدام طرائق اخرى لتحضير النماذج وتلدينها بوسائل مختلفة وباستخدام الليزرات مثلا .

– دراسة مدى تاثير عناصر الاترية النادرة وهي Rare Earth Material في المركب ليصبح بالصيغة الاتية : $Bi_{2-x}Ho_xBa_{2-y}Sr_yCa_{2-z}Cu_3O_{10+\delta}$ في ان واحد.

– تحضير العينات على هيئة حلقات باستخدام طرائق مختلفة للاستفادة منها في تصنيع الرادارات الارضية والجوية .

المصادر References

[1] Hag A.U, "The Advant of Higher Temperature Super Conducting Materials". Science Technology and Development Vol.7, 3, (1988).

[2] Hat Field. W.E. and Miller, J.H., Jr. "High Temperature Super Conductor Materials" Marcel Dekker, Inc., 37, (1988).

[3] Khalid J., T. Komatsu, R. Sato, J. Ceromic Soc. , 105, 279-283, (1997).

[4] Ali A.D., Ph.D. Thesis , University of Mosul (2007).

[5] Parkin S.S.P, Lee V.Y, Nazzal A.L,Savoy R, Beyers, (1987).

[6] Siato, Y. et., Jpn. J., App. Phys., P. 1081 (1987).

[7] Geballe, T.H., and Hulm J.K., Science 239, 3699 (1988).

[8] Eliash berg .G.M, JETP lett, 11 , 114 , (1970) .

[9] Ziemann. P : Festkorperproblem XX111-93 (1983).

[10] Wang et al., Y.Y. Phys. Rev. Lett. 88, 257003; Phy. Rev. B 64, 224519 (2001).

Effect of Partial Substitution of Pb on Structure and Electrical Properties of High Temperature $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ superconductor

Khalid Hamdi Razzeg , Abdul Kareem Dahash Ali , Nihad Ali Shafeek Abbas

(Received 12 / 10 / 2009 , Accepted 14 / 2 /2010)

Abstract

The study included prepared the samples of high temperature superconductors ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\square}$) compounds using Solid State reaction method and with annealing under both different hydrostatic pressure and annealing temperature. It is found that the annealing temperature (1123 K) with hydraulic pressure 8 ton/cm^2 are the most best condition for obtaining the samples of the above compound included Superconductivity at higher temperature .

x-ray diffraction test showed that both samples ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\square}$) have Tetragonal crystalline stracture which prepared at annealing temperature (1123 K) and pressure 8 ton/cm^2..

The partial substitution of Pb on the compounds we have ($Bi_{2-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) formulla with different rates of (x) equal to (0.1,0.2,0.3,0.4) .

The crystalline structure test showed will conserved their Tetragonal type. While the critical temperature increased from 128K to 135K in that when the (x) value increased from (0.1 – 0.2) and in case of increasing the (x) value to (0.3,0.4) the compound changed from Tetragonal to Orthorhombic