دراسة تأثير التعويض الجزئي للعنصر Cdعلى الخصائص التركيبية والكهربائية للمركب $Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية

خالد حمدي رزيج ، عبد الكريم دهش علي ، عمر أحمد كيطان

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

تضمنت هذه الدراسة تحضير عينات المركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وباستخدام طريقة التلدين بدرجة حرارة (1123 K) وتحت ضغط هيدروستاتيكي $8ton/cm^2$.أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية للمركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) انه ذو تركيب بلوري من النوع الرباعي القائم (Tetragonal).و عند التعويض الجزئي للعنصر Cd في العنصر Bi ليصبح المركب في الصيغة الاتية ($Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) وبنسب مختلفة لـ (x) تكون مساوية لـ (0.1,0.2,0.3,0.4) حيث أظهرت نتائج فحص التركيب البلوري بأن التركيب يبقى محافظاً على النوع الرباعي القائم (Tetragonal)، بينما ازدادت درجة الحرارة الحرجة من (131 K) الى (138 K) وذلك عند زيادة قيمة (x) من (0.1) الى (0.2) وفي حالة زيادة قيمة (x) الى (0.3,0.4) انخفضت درجة الحرارة الحرجة وتغير المركب من النوع الرباعي القائم (Tetragonal) الى المعيني القائم (Orthorhombic).

1- المقدمة (Introduction) :

اكتشفت هذه الظاهرة من خلال ملاحظة انخفاض مقاومية الزئبق الصلب وهبوطها المفاجئ الى الصفر عند درجة حرارة حرجة (4.2K) [1]. للمواد فائقة التوصيل الكهربائي اهمية كبيرة وتطبيقات كثيرة في حياتنا اليومية.

تم اكتشاف أول نوع للمركبات فائقة التوصيل الكهربائي عند الدرجات الحرارية العالية (HTSC) في المركب La_2CuO_7 إذ عوضت La بـ Ba،Ga،Sr وازدادت درجة الحرارة الحرجة (Tc) إلى قيمة أعلى من (40K) [2]. تم الحصول على درجة حرارة تحول أعلى من درجة غليان النتروجين السائل من قبل Maede وجماعته [3] وذلك من خلال اضافة عنصر Ca لهذا المركب اذ حصل على درجة حرارة حرجة (77 K) للمركب $Bi_2Sr_1Cu_1O_6$ الذي عرف ب(Bi2011) وحصل ايضا على درجة حرارة تحول (85K) للمركب $Bi_2Ca_1Sr_2Cu_2O_8$ والذي عرف بالنظام (Bi 2122)، واخيراً حصل على (Tc=110K) للمركب $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$ ذات نظام (Bi 2223) على التوالي وفسرت هذه المركبات فيما بعد ان هناك (n=1,2,3) لمستويات متداخلة من CuO مع المستويات BiO.

استطاع الباحث Ali A.D. عام 2007 [4] استقصاء تأثير التعويض الجزئي لـ La,Sr,Tl على الخواص التركيبية والكهربائية للمركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية وحصل على (Tc) (132 K-135 K-140 K) وتمت دراسة الخصائص التركيبية الحجمية تحت ضغوط مختلفة (7-10 $Tons\backslash Cm^2$) وقد اكتشف الباحث انخفاض درجة الحرارة الحرجة مع ازدياد نسب التعويض بسبب عدم الانتظام في التركيب البلوري للمركب المذكور.

اصبح التوجه لدى الباحثين لصناعة اسلاك واغشية رقيقة (Thin film) من مواد فائقة التوصيل حيث قام Nakashim T. وجماعته [5] بتطوير الفضة المغلفة بأسلاك (Bi2223) متعددة الخيطية حيث ان (DI-BSCCO) (Dynamically-Innovative) ديناميكيا مبتكرة وهي الاسلاك عالية الاداء المنتجة لدى الضغط الزائد، وقد تمكنوا من انتاج اسلاك بطول (1000 m) مع (Ic) بمقدار (200 A) والحد الاقصى لـ (Ic) بلغ (250 A) في (77 K) من قبل عينة قصيرة. وقد تم حديثاً تطوير اسلاك نوع HT مع قوة ميكانيكية عالية وسلك نوع G مع موصلية حرارية منخفضة. كما قام Deguchi Y. وجماعته [6] في عام 2013 بتحليل تذبذب الموصلية σ كدالة لـ(Tc) بالنسبة لأغشية رقيقة من (Bi2212) مغلفة على اسطح من $SrTiO_3$ وقد وجدت خواص متباينة مرتبطة مع (Tc).

تهدف هذه الدراسة الى دراسة تأثير التعويض الجزئي للعنصر Cd في المركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+}$) والضغط الهيدروستاتيكي المسلط ودرجات حرارة التلدين ونسبة الاوكسجين على الخواص التركيبية والكهربائية ودرجات الحرجة للمركب ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+}$) و هل ان هذا التعويض سوف يحسن من الخواص التركيبية وبالتالي يرفع من درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب وهو الهدف الرئيسي للباحثين في هذا المجال.

من اجل تحقيق هذه الدراسة لأهدافها تم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح وقياس المقاومة، كما واستخدمت عملية التسخين لتحديد نسبة الاوكسجين.

2- الجانب العملي (Experimental part) :

2-1تحضير العينات

لتحضير العينات يجب توفر مايأتي:

1. مواد كيمياوية ذات نقاوة تصل الى 99.9% وهي اوكسيد البزموث Bi_2O_3 واوكسيد الباريوم BaO واوكسيد الكالسيوم CaO واوكسيد النحاس CuOواوكسيد الكادميوم CdO.

2. كحول الايزوبروبانول (C_3H_8O) Isopropanol ويسمى ايضا 2-propanol لغرض حفظ المواد من التساقط عند سحقها باجراء تفاعل الحالة الصلبة.

3. غاز الأوكسجين O_2 وقد استخدم لتوفير الجو المشبع بهذا الغاز أثناء عملية التلبيد (Sintring) وعملية التلدين (Annealing).

2-2الاجهزة المستخدمة

1.ميزان حساس نوع (SCALTEC INSTRUMENTS) ذو دقة مقدارها (1×10^{-4}g) ، ألماني المنشأ.

2. بودقة خزفية (Ceramic Boat) تتحمل درجات الحرارة العالية.

3. هاون صغير من العقيق (Gate mortar).

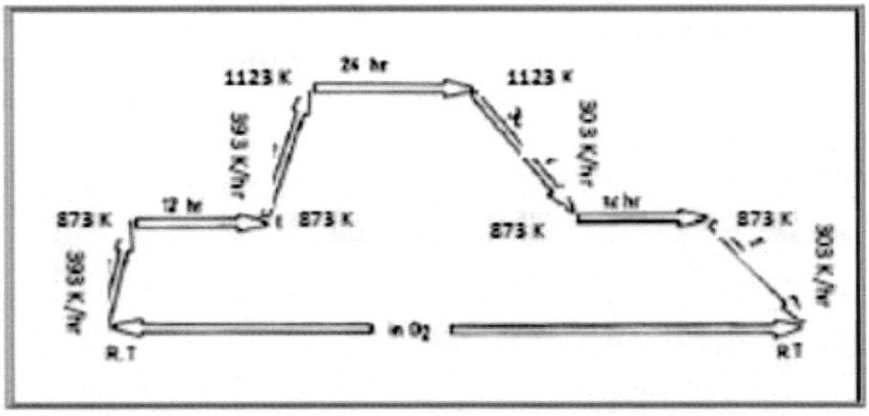
4. فرن حراري (Furnace) ذو درجة حرارية تصل الى (1423 K) ألماني المنشأ.

5. مكبس هيدروليكي (Hydraulic Press) هندي المنشأ ذو مدى من 1 الى 15ton/cm^2.

6. قالب لكبس العينات ، انكليزي المنشأ.

7. جهاز منظم لضخ الأوكسجين النقي إلى الفرن بقدرة 1 Liter/hr.

2-3 تلدين العينات: يتم مزج اوزان الاكاسيد المقاسة لكل عينة وذلك للحصول على المركبات (العينات) المطلوبة للدراسة ، ومن ثم توضع هذه المواد في هاون مصنع من مادة العقيق (agate mortar) وتطحن طحنا جيدا لمدة نصف ساعة لكي يصبح الخليط متجانسا. يتم اضافة كحول الايزوبروبانول (C_3H_8O) وذلك لزيادة التجانس ولتفادي تساقط او فقدان اجزاء من المسحوق في اثناء عملية الطحن. وبعد الانتهاء يوضع المسحوق داخل فرن كهربائي وبدرجة حرارة تتراوح بين (323 K – 333 K) وذلك للتخلص من كحول الايزوبروبانول وبعدها يتم كبسها على شكل اقراص وذلك بواسطة مكبس هيروليكي وتحت ضغط 8 ton/cm^2 بعد الحصول على العينات المحضرة بشكل اقراص توضع في فرن كهربائي وترفع درجة حرارته من درجة حرارة الغرفة الى (873 K) وبمعدل (393 K/hr) ثم تبقى هذه العينة عند هذه الدرجة الحرارية ولمدة (12) ساعة وبعدها يتم رفع درجة حرارة الفرن من (873 K) الى (1123k) وبنفس المعدل الحراري ،ويبقى عند هذه الدرجة لمدة (24) ساعة في جو مشبع من الاوكسجين. ثم تخفض درجة حرارة الفرن من (1123K) الى (873 K) وبمعدل (303 K/hr) ويبقى عند هذه الدرجة الحرارية ايضا لمدة (12) ساعة وبعدها يتم خفض درجة الحرارة من (873 K) الى درجة حرارة الغرفة وبمعدل (303 K/hr) والشكل (1) يوضح عملية التلدين. للمركب [6].



الشكل (1) عملية التلدين للمركب الفائق التوصيل($Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$)

بعد تجهيز العينات وبما ان المواد الفائقة التوصيل متعددة البلورات فقد استخدمت طريقة المسحوق إذ يأخذ جزء من العينة وتسحق بواسطة مطحنة من العقيق مع إضافة قطرات من محلول الإيزوبروبونال في إثناء عملية السحق حتى يتم عملية تجانس الحبيبات وتوضع على سطح شريحة زجاجية ثم توضع العينة في مكانها المعين داخل الجهاز . تدور العينة والكاشف بواسطة محرك بحيث عندما تدور العينة بزاوية (θ) يكون الكاشف قد دار بزاوية (2θ) وعلية فان الزاوية المسجلة على الشريط الورقي تمثل ضعف الزاوية في معادلة براك وباستخدام قانون براك في الحيود والذي يتمثل بالمعادلة:

$$2d_{hkl}\,Sin\theta_1 = n\lambda$$

ومن خلال العلاقة السابقة يمكن ايجاد معادلات ميلر hkl .

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}$$

وباستخدام برنامج خاص في الحاسبة الالكترونية يمكن معرفة الابعاد الذرية للتركيب البلوري قيد الفحص . فإذا تحققت العلاقة $a = b \neq c$ فان هذا يعني ان التركيب البلوري للمركب من النوع الرباعي القائم Tetragonal اي يمتلك خاصية التوصيل الفائق.

تم تحضير العينات الخاصة بقياسات المقاومة الكهربائية وذلك بقطع الأقراص على شكل متوازي مستطيلات ذات أبعاد تقريبية mm (12×3×1) ، وقبل عملية القياس تم تنعيم السطح بواسطة جهاز التنعيم (grinding) وصقله ، وعمل أربع نقاط للتوصيلات الكهربائية على سطح العينة بإستخدام معجون الفضة (Silver paste) ،

وتستخدم النقطتان في الداخل لقياس فرق الجهد (V) أما النقطتان في الخارج فتستخدمان لإمرار التيار الكهربائي (A) .إذ تم ربطهما بمجهز قدرة (digital power supply) . وتجري عملية القياس تحت ضغط واطيء بحدود (10^{-4} mbar) ، ويمكن ايجاد المقاومة الكهربائية من العلاقة الاتية :

$$R=V/I$$

أما المقاومة النوعية فتعتمد على مساحة المقطع العرضي للعينة وطول العينة كما في العلاقة الأتية :

$$\rho= RA/L$$

إذ إن (R) تمثل مقاومة العينة و (A) تمثل مساحة المقطع العرضي للعينة و (L) طول العينة الواقعة بين نقطتي قياس فرق الجهد.

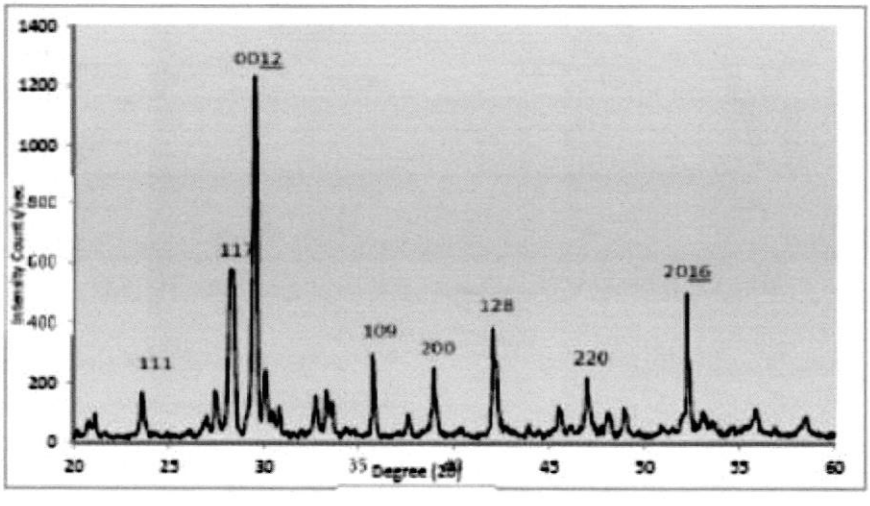
3- النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

3-1 دراسة الخصائص التركيبية الحجمية للمركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$-$Cd_x$ الفائق التوصيل عند درجات الحرارة العالية: لقد تمت دراسة الخصائص التركيبية للمركب بواسطة حيود الاشعة السينية (XRD) عند التعويض الجزئي للعنصر Cd في العنصر Bi للمركب وبنسب مختلفة لـ (x) اذ ان x=(0.1,0.2,0.3,0.4) وبينت نتائج الحيود بأن المركب يبقى محافظاً على الطور وأظهر انه من النوع الرباعي القائم (Tetragonal) وكما مبين في الشكل (2) مع ظهور شدة واضحة للقمم وظهور قمة جديدة تشير الى انها للعنصر (CdO) وكانت ابعاد الشبيكة للمركب تساوي ($c=33.91A^0$), ($a=b=5.42\ A^0$) عند اضافة Cd بنسبة (x=0.1).

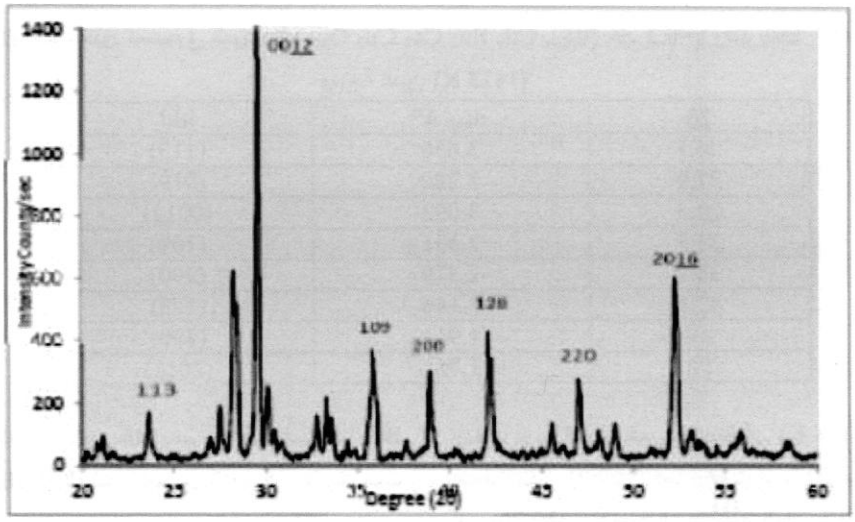
اما عند زيادة قيمة (x) بنسبة (0.2) نلاحظ من خلال دراستنا لحيود الاشعة السينية للمركب ان التركيب يبقى محافظاً على النوع الرباعي القائم (Tetragonal) مع زيادة واضحة في طول المحور c وكانت قيم ابعاد الشبيكة تساوي ($a=b=5.43A^0$),($c=34.95A^0$) وقد ظهرت من خلال دراسة حيود الاشعة السينية قمم ذات شدة عالية وبارزة وواضحة ومنفصلة عن بعضها البعض وهذا يدل على الانتظام البلوري الكبير كما في الشكل (3).

كما يفسر هذا مدى تأثير درجة حرارة التلدين وكذلك التعويض الجزئي للعنصر Cd في العنصر Bi على التركيب البلوري الذي ادى الى ارتفاع شدة قمم الحيود. ويعتبر هذا دليل على تحسن التركيب البلوري أي زيادة حجم الحبيبات، وبذلك تبين ان افضل تعويض جزئي لعنصر Cd في العنصر Bi هو (0.2).

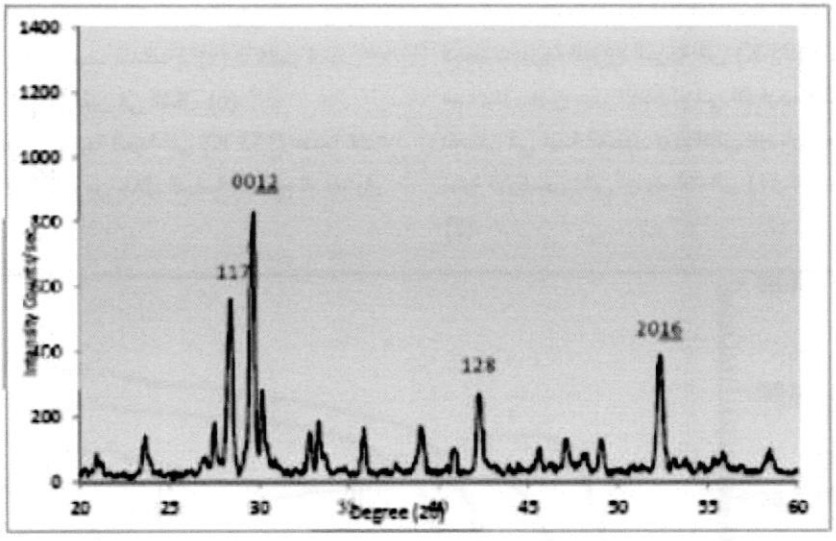
اما عند زيادة نسبة عنصر Cd في المركب الى (0.3,0.4) نلاحظ ان التركيب قد تغير في الطور من الرباعي القائم (Tetragonal) الى المعيني القائم (Orthorhombic) مع اختفاء قمم بعض زوايا الانعكاس كما مبين في الشكل (4) و (5) على التوالي حيث كانت ابعاد الشبيكة تساوي , $a=5.40\ A^0, b=5.41\ A^0, c=28.82\ A^0$ $a=5.22\ A^0, b=5.12\ A^0, c=28.22\ A^0$.



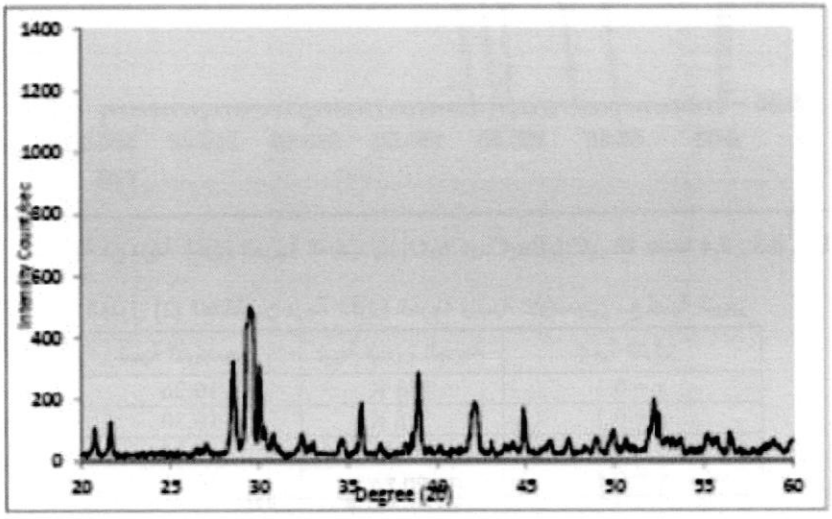
الشكل (2) حيود الاشعة السينية للمركب ($Bi_{2-x}\ Cd_x\ Ba_2\ Ca_2\ Cu_3\ O_{10+\delta}$) عندما x=0.1



الشكل (3) حيود الاشعة السينية للمركب (Bi_{2-x} Cd_x Ba_2 Ca_2 Cu_3 $O_{10+\delta}$) عندما x=0.2



الشكل (4) حيود الاشعة السينية للمركب (Bi_{2-x} Cd_x Ba_2 Ca_2 Cu_3 $O_{10+\delta}$) عندما x=0.3



الشكل (5) حيود الاشعة السينية للمركب (Bi_{2-x} Cd_x Ba_2 Ca_2 Cu_3 $O_{10+\delta}$) عندما x=0.4

جدول (1) زوايا الحيود لمسحوق المركب ($Bi_{2-x}\ Cd_x\ Ba_2\ Ca_2\ Cu_3\ O_{10+\delta}$) عند x=0.2 وعند ضغط 8 ton/cm^2 ودرجة تلدين (1123 K)

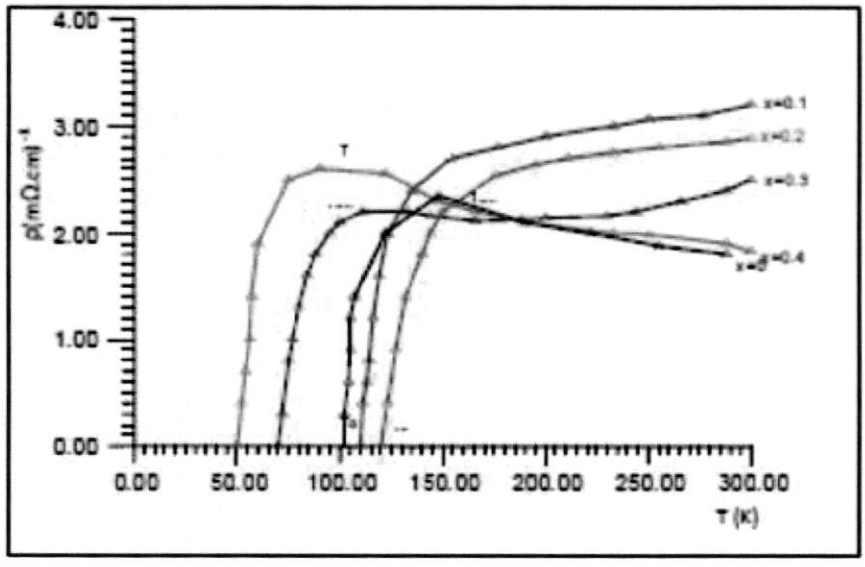
2θ	d_{hkl} A°	hkl
24.1	3.656	(113)
27.9	3.280	(019)
29.5	3.092	(00$\underline{12}$)
35.7	2.531	(109)
38.9	2.319	(200)
42.1	2.146	(128)
47	1.914	(220)
52	1.761	(20$\underline{16}$)

2-3 دراسة الخصائص الكهربائية للمركب $Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للمركب $Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ وذلك عند التعويض الجزئي للعنصر (Cd) في العنصر (Bi) للمركب وبنسب مختلفة لـ (x) اذ كانت قيمة x= 0.4 , 0.3 , 0.2 , 0.1 وكما مبين في الشكل (6).

نلاحظ ازدياد درجة الحرارة الحرجة للعينة الى (133 K) عندما كانت نسبة التعويض (x=0.1) وذلك من خلال الدراسة للنماذج المحضرة.

ازدادت درجة الحرارة الحرجة للعينة الى (138 K) وذلك عندما كانت نسبة التركيز (x=0.2) كما ارتفعت نسبة الاوكسجين من (10.26) الى (10.30) وهذا يعود الى الانتظام العالي في التركيب البلوري مع زيادة محور c وكانت هذه افضل نسبة تركيز وذلك لانها حققت افضل درجة حرارة حرجة وعند زيادة نسبة التركيز الى (0.3) و(0.4) انخفضت درجة الحرارة الحرجة الى (95 K) و (75 K) على التوالي مما يدل على عدم الانتظام في التركيب البلوري والتي ادت الى نقصان في قيمة المحور c وبالتالي نقصان قيمة T_c كما انخفضت نسبة الاوكسجين الى ان وصلت الى (10.11) وكما مبين في الجدول (2).



الشكل (6) تغير المقاومية مع درجة الحرارة الحرجة للمركب $Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ عندما x= 0 , 0.1 , 0.2 , 0.3 , 0.4

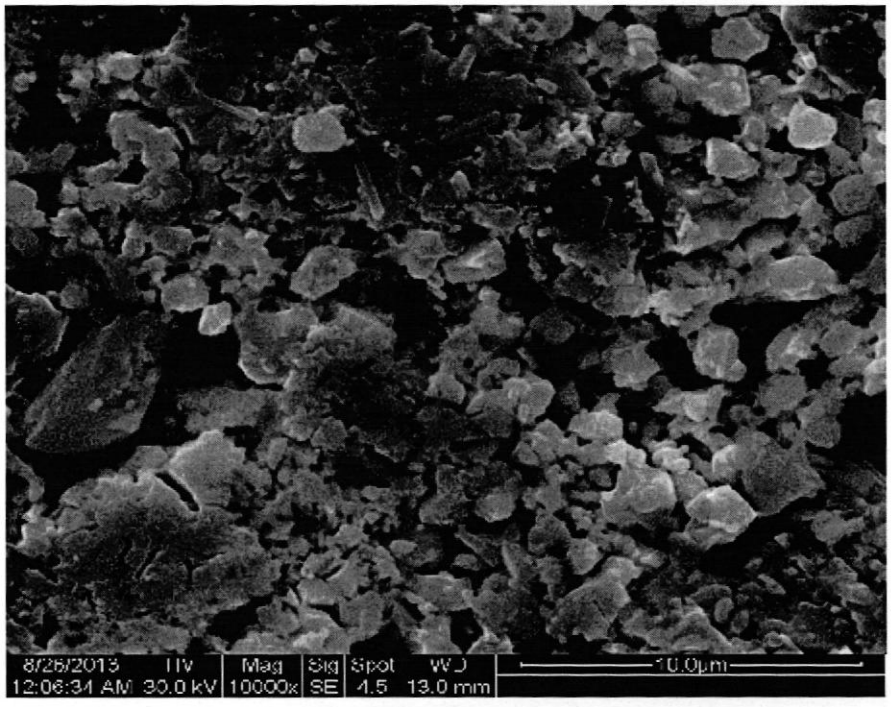
الجدول (2) العلاقة بين درجة الحرارة الحرجة ونسبة الاوكسجين مع نسبة التركيز

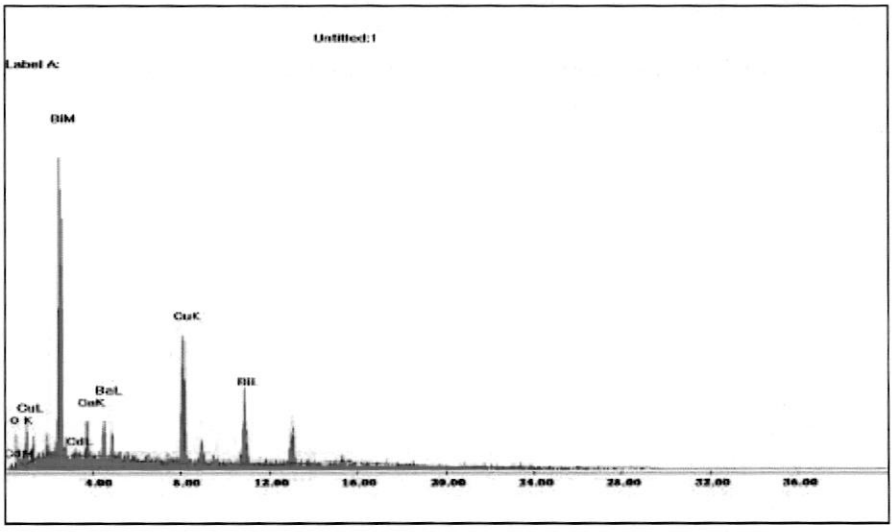
نسبة التركيز	درجة الحرارة الحرجة	نسبة الاوكسجين
x = 0.1	133 K	10.26
x = 0.2	138 K	10.30
x = 0.3	95 K	10.15
x = 0.4	75 K	10.11

3-3 الخصائص التركيبية السطحية للمركب $Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ بواسطة المجهر الالكتروني الماسح

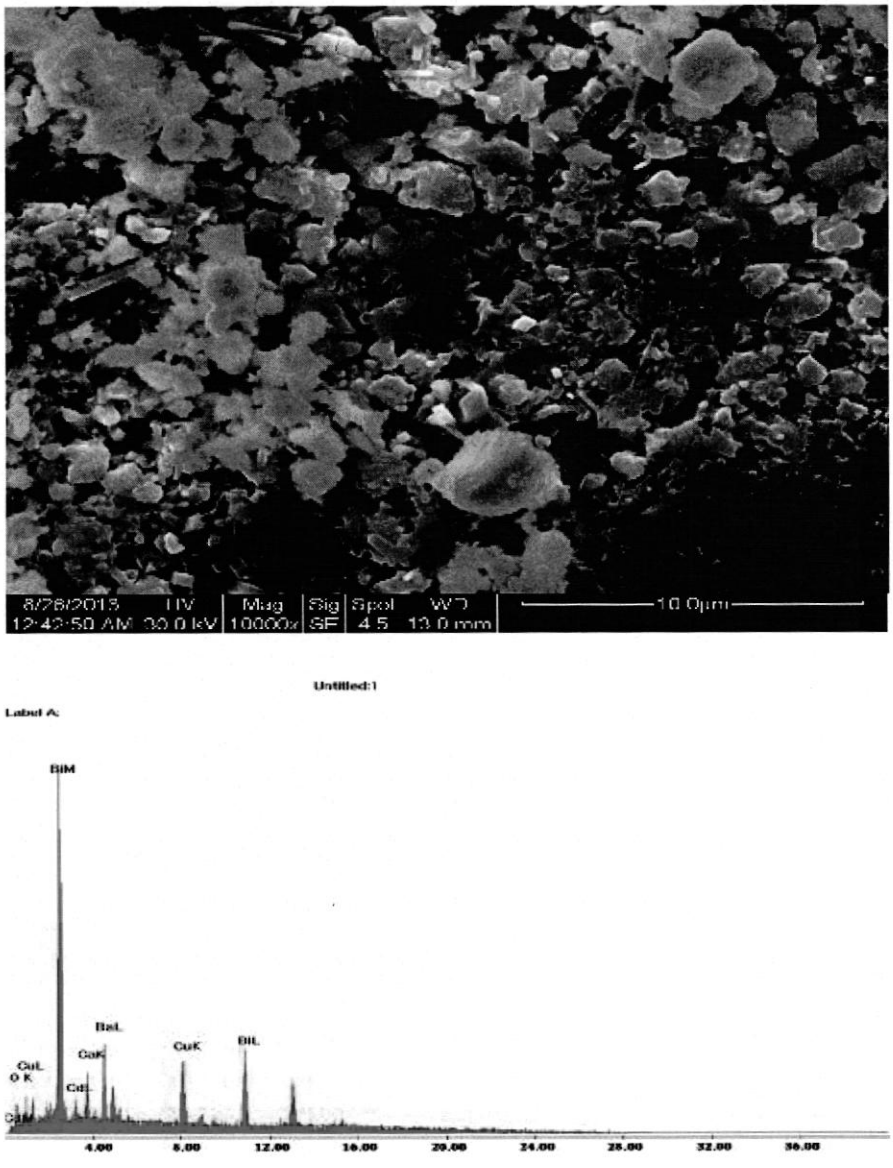
تمت دراسة المسح الالكتروني للعينات بواسطة المجهر الالكتروني عند التعويض الجزئي للعنصر Cd في العنصر Bi وبنسب x= 0.1, 0.2 0.3 , اذ لاحظنا الانتظام في تجانس المادة عند التعويض (0.1) و (0.2) وظهور المناطق المظلمة الداكنة والمضيئة وكانت نسبة المناطق الداكنة اكثر من المضيئة وامتازت بالتجانس ، وهذا يدل على زيادة نسبة العناصر الثقيلة مثل البزموث Bi و اوكسيد النحاس CuO وزيادة نسبة الاوكسجين بحيث تطابقت نتائج دراسة المسح مع دراسة حيود الاشعة السينية للمركب وزيادة درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب. وكما مبين في الاشكال (7) و (8) و (9) ويدل هذا على صحة العمل ويطابق النتائج اذ اخذ المركب دور الكمال في التركيب البلوري وزيادة في درجة الحرارة الحرجة وهذا بسبب زيادة طبقات CuO وزيادة نسبة الاوكسجين في المركب وكما مبين في العلاقة بين شدة الاشعة وطاقة الالكترون.

اما عند زيادة تركيز (x) الى (0.3) لاحظنا انخفاضاً في شدة القمم لهذه المواد مع انخفاض الانتظام في التركيب البلوري مما سبب انخفاضاً في درجة الحرارة الحرجة للمركب وهذا يؤكد صحة النتائج التي حصلنا عليها من خلال دراسة حيود الاشعة السينية للمركب.

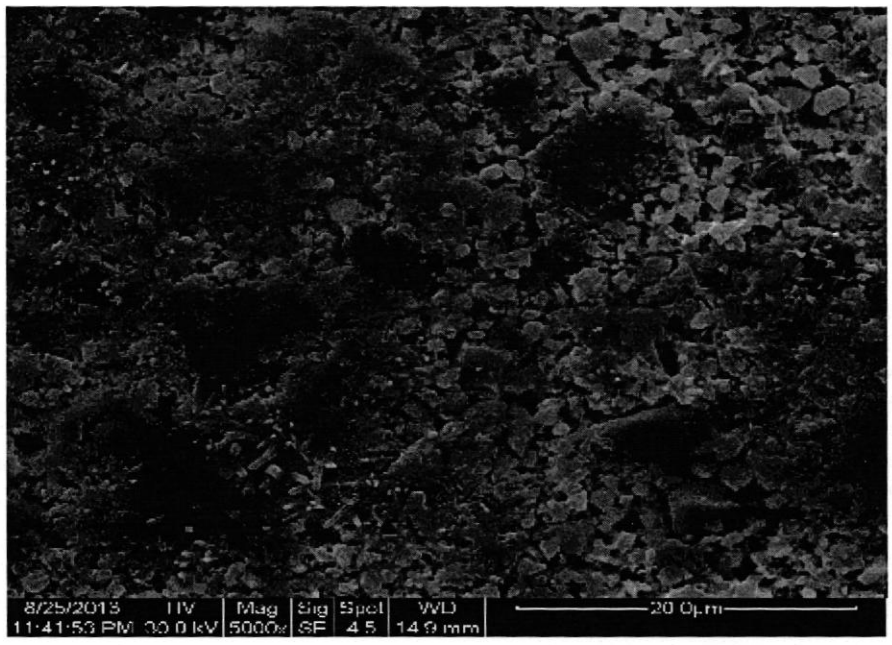


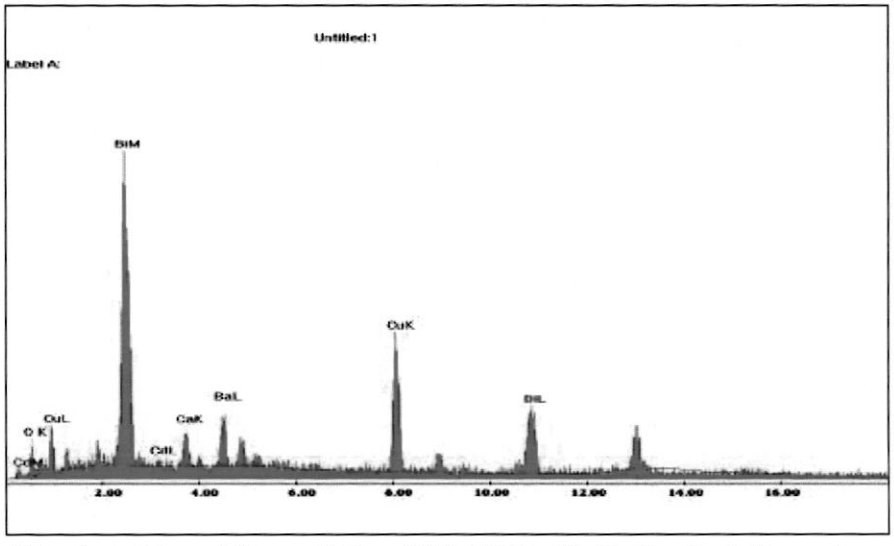


الشكل (7) الفحص المجهري للمركب ($Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton ودرجة حرارة تلدين 1123 K عندما x=0.1



الشكل (8) الفحص المجهري للمركب ($Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton ودرجة حرارة تلدين 1123 K عندما x=0.2





الشكل (9) الفحص المجهري للمركب ($Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton ودرجة حرارة تلدين 1123 K عندما x=0.3

4- الاستنتاجات (Conclusions):

عند التعويض الجزئي للعنصر Cd في العنصر Bi للمركب $Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ وبنسب مختلفة لـ (x) لقد ازدادت قيمة درجة الحرارة الحرجة الى 138 K عندما كانت نسبة التعويض لـ (x) (0.2) وبزيادة نسبة التعويض لأكثر من هذه القيمة انخفضت قيمة درجة الحرارة الحرجة وتحول الطور من الرباعي القائم (Tetragonal) الى المعيني القائم (Orthorhombic).

5- المصادر (References) :

1. Barden J., Cooperpair L.N. and Schrieffer J.R. "Theory of Super Conductivity" Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
2. Bednorz J.G. and Miller K.A., Z. Phys. Bull. "Possible high T_c S.C in the Ba-La-Cu-o system" Convensed matter, 64, 189, (1986).
3. Geballe, T.H., and Hulm J.K., Science 239, 3699 (1988).
4. Ali A.D., Ph.D. Thesis, College of Education University of Mosul (2007).
5. Nakashima T., Kobayashi S., Kagiyama T., Yamazaki K., Kikuchi M., Yamade S., Hayashi K., Sato K., Cryogenics, v 52, p 713-718,(2012).
6. Deguchi Y., Kikuchi H., Mori N., Yamada Y., Atsumi T., Yoshida K., Ishibashi T., Physics Procedia, v. 45, p 193-196,(2013).

Effect of Partial Substitution of (Cd) on Structural and Electrical Properties of High Temperature ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) Super conductor

Khalid Hamdi Razzeg ,Abdul Kareem Dahash Ali , Omar Ahmed Gitan
Department of Physics , College of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

Abstract

The study included the preparation the samples of compounds ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) by solid state reaction method and by using method of annealing temperature (1123 K) with hydraulic pressure 8 ton/cm^2.

The study obtained that the X-ray diffraction of compound ($Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) have crystalline structure of Tetragonal type. When partial substitution of Cd element in Bi element to be the compound in formula ($Bi_{2-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) with different rates of (x) it will be equal to (0.1,0.2,0.3,0.4). Where the results of the examination of the crystal structure that the installation remains conservative on the Tetragonal type. While increasing the critical temperature of (131K) to (138K) and that when increasing the value of (x) of (0.1) to (0.2). In the case of increase the value of (x) to (0.3,0.4) decreased the critical temperature and the change of compound from Tetragonal to Orthorhombic.