



دراسة التعويض الجزئي لـ TI على الخواص التركيبية والكهربائية للمركب $Bi_{2-x}Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل عند درجات الحرارة العالية

خالد حمدي رزيح خلف ابراهيم خليل نهاد علي شفيق عبد الكريم دهش علي

جامعة تكريت – كلية التربية

الخلاصة:

تم تحضير عينات المركب $Bi_{2-x}Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ عند درجات الحرارة العالية باستخدام تفاعل الحالة الصلبة. وتم دراسة خواص النماذج باستخدام اشعة اكس وتم قياس المقاومة النوعية باستخدام الدائرة الكهربائية وظهرت النماذج بانها من النوع التركيب الرباعي القائم ويحتوي نسبة عالية من اطوار التوصيل الفائق $Bi-2223$. وعند التعويض الجزئي لثاليوم TI في عنصر البزموت Bi لاحظنا زيادة حجم حبيبات طور التوصيل الفائق وكثافة العينات ولاحظنا زيادة درجة الحرارة الحرجة الى 139 K والانتظام في التركيب البلوري.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2011/7/14
تاريخ القبول: 2012/2/12
تاريخ النشر: 2012/10/30

DOI: 10.37652/juaps.2012.62763

الكلمات المفتاحية:

التعويض الجزئي ،
TI ،
خواص تركيبية ،
خواص كهربائية ،
 $Bi_{2-x}Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ،
درجات الحرارة العالية.

(Semiconductors) مثل السليكون، وموصلات (Conductors)

مثل النحاس، ولكن هنالك نوع اخر وهو ما يعرف باسم الموصلات فائقة التوصيل.

الموصلات فائقة التوصيل سميت هكذا نظرا لأنها عند درجة حرارة معينة (منخفضة نسبيا) تصبح مقاومتها للتيار الكهربائي مساوية للصفر، وتصبح قدرتها على التوصيل فائقة جدا، حيث انه اذا ما وجد تيار كهربائي في حلقة متصلة من هذه المادة فانه سوف يسري داخل الحلقة بدون وجود مصدر للجهد الكهربائي.

بدا الاهتمام من قبل الباحثين بالحصول على مواد ذات توصيلية فائقة للكهربائية وذلك نظرا لأهميتها الصناعية، وتعرف خاصية التوصيل الكهربائي الفائق (Superconductivity) بأنها ظاهرة انعدام كل من المقاومة الكهربائية والفيض المغناطيسي داخل عدد من المواد عند تبريدها الى درجات حرارة منخفضة [2] وتسمى هذه الدرجة الحرارية بالدرجة

المقدمة:

ان احد اهم الظواهر في فيزياء الحالة الصلبة هي ان بعض الفلزات والمركبات تكاد ان تتعدم مقاومتها النوعية عند درجة حرارة معينة واطنة. او بتعبير اخر ان التيار الكهربائي يسري فيها دون اي تبديد في قيمته. ولقد اطلق على هذه الظاهرة بمصطلح التوصيل الفائق للمادة. في عام 1911 لوحظ لأول مرة انخفاض مقاومة الزئبق الصلب وهبوطها المفاجيء الى الصفر عند درجة حرارة حرجة مقدارها 4.2 K . [1]

التوصيل الفائق في درجات الحرارة العالية:

تقسم المواد من حيث قدرتها على توصيل الكهرباء الى عوازل (Insulators) مثل الخشب، وأشباه الموصلات

* Corresponding author at: Tikrit University/College of Education;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212>. Mobil:777777
E-mail address:

قام الباحث Ali A.D. عام (2007)[9] بدراسة الخواص التركيبية والكهربائية للمركب δ Bi₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ الفائق التوصيل. وحصل على درجة حرارة حرجة اكثر من (135K) عند درجة حرارة (8500C) (وتحت ضغط هيدروستاتيكي 9 ton/cm² المقاومة:

المقاومة النوعية للمعادن تعتمد على مساحة المقطع العرضي للعينة وطول العينة كما في العلاقة الآتية:

$$\rho = R.A/L \text{-----} (1)$$

والمقاومة الكهربائية R لبعض المعادن مقاسة بالاوم ومحددة من قبل الحجم ونوع المعادن للنماذج كالاتي:

$$R = \rho.L/A \text{-----} (2)$$

حيث ان R يمثل مقاومة كهربائية.

A يمثل مساحة المقطع العرضي: L طول العينة

جدول (1) يبين المقاومة لبعض العناصر تحت درجة حرارة الغرفة

Substance	Resistivity ρ (ohm.cm)
Aluminium	2.8×10^{-6}
Lead	21.1×10^{-6}
Mercury	95.8×10^{-6}

تحضير النماذج:

المواد المستخدمة في تحضير العينات

تم استخدام المواد الاتية في تحضير العينات:

1. مواد كيميائية ذات نقاوة تصل الى 99.999% وهي اوكسيد الثاليوم Ti₂O₃ واوكسيد النحاس Cu O وكاربونات الباريوم Ba CO₃ واوكسيد الكالسيوم CaO واوكسيد البزموت Bi₂ O₃ (المانى المنشأ).

الحرارية الحرجة T_c(Critical-Temperature)، وتختلف قيمة درجة الحرارة الحرجة T_c من مادة الى اخرى.

في عام 1933، اكتشف كل من مازنر واوخبيلد بان المواد ذات التوصيلية الفائقة تطرد المجال المغناطيسي المسلط عليها ويطلق على هذه الظاهرة بظاهرة مازنر [3] (Meissner effect).

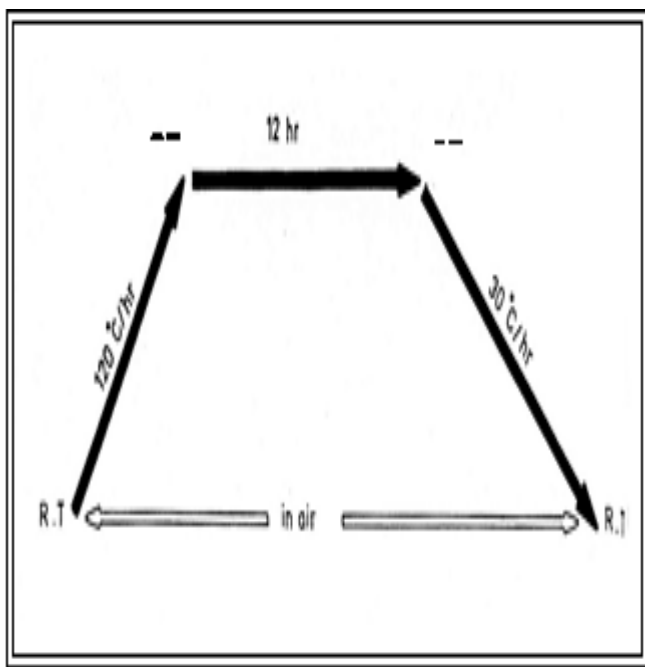
في عام 1950، قام الباحثان جينزبرك ولانداو (Ginzburg) [4] and Landau) بدراسة هذه الظاهرة ووضعوا نظرية خاصة لتفسر ظاهرة التوصيل الكهربائي الفائق (Superconductivity) وتعد هذه النظرية من النظريات المتممة لنظرية الاخوان [5] Fandl and London.

في عام 1986، قام الباحثان موللر و بدنوزر Muller and Bednozerz بتحضير مواد سيراميكية المركب - Ba - Cu - O وحصلوا على درجة حرارة التحول عند 30 K [6].

في عام 1987، بجامعة هوستن University of Houston قام Chu باكتشاف مواد ذات التوصيلية الفائقة عند درجات الحرارة العالية (HTSC) لمركبات (BSCCO) وحصل على درجة حرارة حرجة T_c = 105 K، لمركبات (TBCO) حصل على درجة حرارة حرجة T_c = 115 K ومركبات (Hg) حصل على درجة حرارة حرجة T_c = 135 K [7].

قام الباحث Yuan وجماعته عام 2004 [8] بدراسة التعويضات الكافية لمواد فائقة التوصيل للمركب (Bi, Pb)₂ Sr₂ Ca₂ Cu₃ Ox ومن خلال البحث والاستقصاء تم التوصل الى اهمية المعاملة الحرارية عند تحضير النماذج واعتبار ان درجة الحرارة (850 K) هي الدرجة الحرارية المثالية.

Mortar) لمدة نصف ساعة لكي يصبح الخليط متجانسا. يتم اضافة كحول اسيتون أثناء عملية طحن وذلك لتفادي تساقط او فقدان اجزاء من المسحوق أثناء عملية الطحن. وتوضع في داخل فرن كهربائي وبدرجة حرارة تتراوح بين 0C (60 - 50) وذلك للتخلص من كحول الايزوبروبونول ثم توضع داخل بودقة خزفية ومن ثم توضع في داخل فرن حراري وترفع درجة حرارتها الى 850 0C وبمعدل تسخين (1200C/hr) يبقى هذا النموذج ليبرد الى درجة حرارة الغرفة ويسمى هذه العملية بالتلدين كما موضح في الشكل (1).



الشكل (1) يبين عملية التلدين

النتائج والمناقشة:

النتائج التي حصلنا عليها من قبل استخدام اشعة اكس للمركب $Bi_{2-x}Tl_xSr_2Ba_{2-x}Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ وينسب مختلفة لـ x والتي تم تحضيرها بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ودرجة تلدين 850 0C وتحت ضغط هيدروستاتيكي 9 ton/cm² لقد تمت الدراسة التركيبية للمركب باستخدام اشعة اكس (x-Ray) ذات المواصفات التالية:

2. كحول الايزوبروبونول (C₃H₈O) Isopropanol ويسمى ايضا 2-propanol او اسيتون.

الاجهزة المستخدمة

الاجهزة المستخدمة في تحضير العينات:

تم استخدام الاجهزة الاتية اثناء 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 (1423 K).

5. منظم لدرجات الحرارة العالية (Furnace Controlling)

6. فرن من النوع المبطن بالخرزف والفقار Furnace.

7. مكبس هيدروليكي (Hydraulic press).

طريقة تحضير العينات:

تم تحضير العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة بعد وزن

العناصر حسب الاوزان الذرية كالتالي:

$$W1(Bi_2O_3) = (2-x/2)[2*204.37+3*15.999] = 456.74$$

$$W2(Tl_2O_3) = (x/2)[2*200.5+15.999] = 416.999$$

$$W4(BaCO_3) = 2[137.34+12.0115+3*15.999] = 197.34$$

$$W5(CaO) = 2[40.08+15.999] = 112.14$$

$$W6(CuO) = 3[63.546+15.999] = 238.59$$

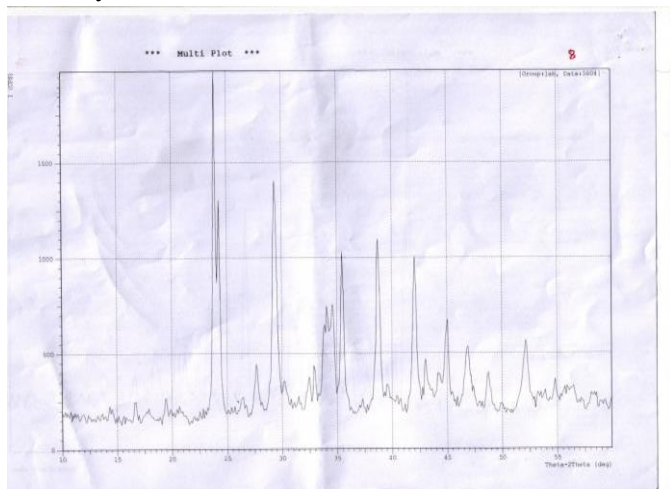
تم التعويض الجزئي لـ ثاليوم Tl بالعنصر البزموت Bi وينسب

مختلفة $x = 0.0 - 0.4$. يتم مزج هذه المساحيق وذلك للحصول على

المركبات المطلوبة للدراسة، ومن ثم وضع هذه المواد داخل بودقة ثم

تطحن طحنا جيدا باستخدام طاحونة مصنعة من مادة المرمر (Gate

Intensity C/s

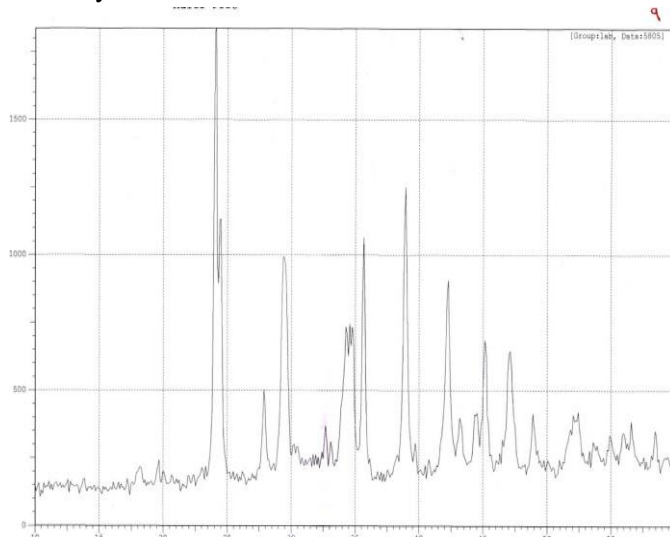


20

الشكل (4) حيود الاشعة السينية للمركب -Bi2

عند $x = 0.2$ $\text{Bi}_2\text{-xTl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

Intensity C/s



20

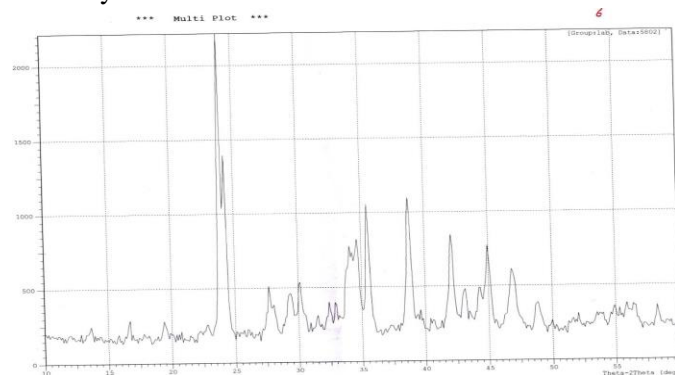
الشكل (5) حيود الاشعة السينية للمركب -Bi2

عند $x = 0.3$ $\text{Bi}_2\text{-xTl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

1. Source \Rightarrow Cu Target
2. Current \Rightarrow 20 mA
3. Voltage \Rightarrow 40 k.V.
4. Range \Rightarrow 2000 Count / second
5. Wave length \Rightarrow 1.15 4 A0
6. Time constant \Rightarrow 2 second
7. Scanning speed \Rightarrow 20 / min

أظهرت دراسة حيود الاشعة السينية لهذه العينات انتظاما في التركيب البلوري وظهور قمم واضحة كما مبين في الاشكال (6 – 2):

Intensity C/s

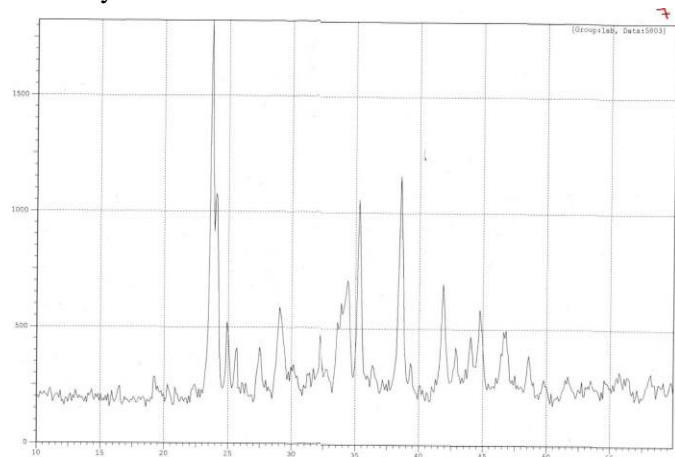


20

الشكل (2) حيود الاشعة السينية للمركب $\text{Bi}_2\text{-xTl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

عند $x = 0.0$

Intensity C/s



20

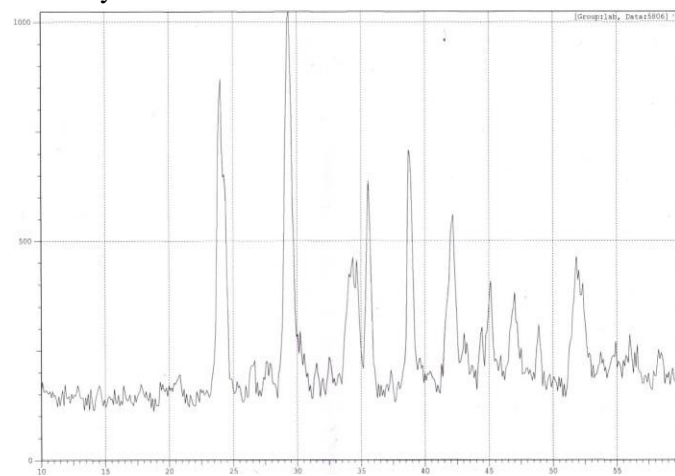
الشكل (3) حيود الاشعة السينية للمركب -Bi2

عند $x = 0.1$ $\text{Bi}_2\text{-xTl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

جدول (2) يبين قيم ابعاد الشبكة a,b,c و المسافة البينية d لقيم مختلفة من x

Samples	a=b (Å)	c (Å)	d(Å)
X=0 Bi ₂ - Tl _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	4.23	35	3.152
X=0.1 Bi ₂ - xTl _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	4.20	36	2.454
X=0.2 Bi ₂ - xTl _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	4.13	37	2.342
X=0.3 Bi ₂ - xTl _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	4.11	38	2.167
X=0.4 Bi ₂ - xTl _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	4.22	35	2.921

Intensity C/s



20

الشكل (6) حيود الاشعة السينية للمركب Bi₂-

x = 0.4 عند xTlxBa₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}

تبين ان النموذج يبقى محافظا على التركيب البلوري من النوع رباعي القائم (Tetragonal) ولكن اظهر زيادة في البعد (c) مما يدل على انتظام في التركيب البلوري واكثر انتظاما عند x = 0.3.

قياس المقاومة مع درجة الحرارة للمركب Bi₂-
xTlxBa₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}

حضرت النماذج حسب قياسات المقاومة الكهربائية وذلك بقطع الاقراص على شكل متوازي مستطيلات ذات ابعاد تقريبية (1x3x12)mm وقبل عملية القياس يتم صقل وتنعيم السطح ثم يتم عمل اربع نقاط للتوصيلات الكهربائية باستخدام معجون الفضة تستخدم نقطتان في الداخل لقياس فرق الجهد اما النقطتان القريبتان من الحافة فيستخدمان لتمرير التيار الكهربائي. اذ يرتبطان بمجهز قدرة. وتجري عملية القياس تحت ضغط واطيء بحدود (10-4)mbar والضغط المستخدم هي 3 ton/cm² والشكل (7) يوضح الدائرة الكهربائية المستخدمة في قياس فرق الجهد والتيار الكهربائي والسائل المستخدم في الجهاز هي نتروجين السائل. ويمكن ايجاد المقاومة الكهربائية من العلاقة الآتية:

$$R = V/I \text{-----}(3)$$

من خلال استخدام برنامج بلغة بيك بالكمبيوتر [10] تم حساب قيم ابعاد الشبكة a, b, c بعد استخدام تقنية حيود الاشعة السينية ومعرفة الطول الموجي المستخدم والزوايا من خلال الرسم تمكننا من حصول على المسافة البينية بين المستويات البلورية من قبل استخدام قانون براك للحيود:

$$2d \sin \theta = n \lambda \text{-----}(2)$$

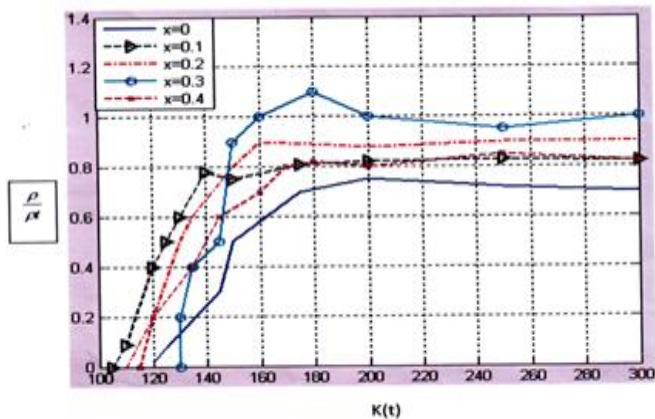
حيث ان n اعداد صحيحة

λ طول الموجي

d المسافة البينية بين المستويات البلورية

ومن ثم نوجد الزوايا θ من القمم و ثم نحسب قيمة d من خلال استخدام قانون براك المعادلة (2). لكل قيمة d هنالك معاملات مللر (hkl). ونوجد ابعاد الشبكة (a,b,c) من خلال المعادلة (3) كما يبين بالجدول (2):

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \text{-----}(3)$$



الشكل (8) العلاقة بين المقاومة ودرجة الحرارة الحرجة للمركب Bi2-xTlxBa2Ca2Cu3O10+δ بنسب مختلفة لـ x

من خلال الرسم البياني يمكن الحصول على درجة حرارة حرجة للمركب بعد اخذ معدل بداية هبوط المقاومة مع نهايته قريبة من الصفر حصلنا على افضل درجة حرارة تحول (Tc) عندما x=0.3 وكما مبين بالجدول رقم (3):

جدول (3) يبين درجة حرارة التحول (Tc) للمركب وبنسب مختلفة لـ x=0,0.1,0.2,0.3,0.4

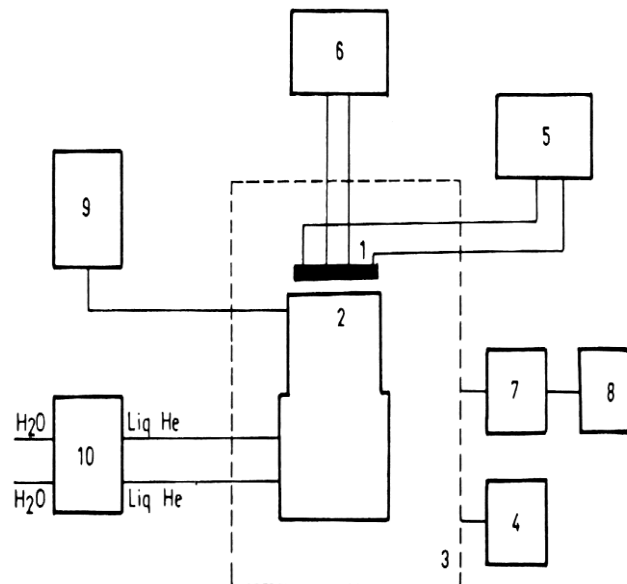
Samples	critical transition temperature T _c
Bi ₂ Tl ₀ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	132 K
Bi _{1.9} Tl _{0.1} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	134 K
Bi _{1.8} Tl _{0.2} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	136 K
Bi _{1.7} Tl _{0.3} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	139 K
Bi _{1.6} Tl _{0.4} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}	133 K

خصائص التيار والفولتية:

الشكل (9) يبين العلاقة بين التيار والفولتية للمركب Bi2-xTlxBa2Ca2Cu3O10+δ الفائق التوصيل الكهربائي حيث ان الفرق بين الموصلات الاعتيادية والتوصيل الفائق هي الاول تتناسب

اما المقاومة النوعية فتعتمد على مساحة المقطع العرضي للعينة وطول العينة كما في العلاقة الاتية:

$$\rho = R.A/L \text{-----(4)}$$



1. Sample
2. Sample holder
3. Vacuum unit
4. Digital combitron
5. Digital power supply
6. Digital Nanovoltmeter
7. Turbo pump
8. Rotary pump
9. Low temperature controller
10. Liquid Helium compressor

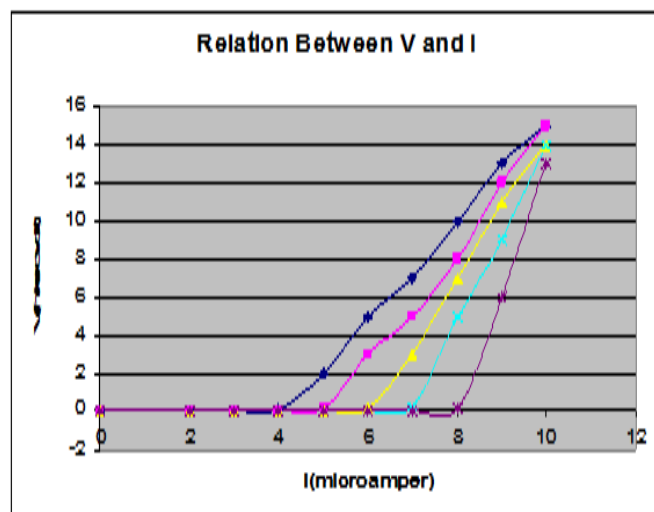
الشكل (7) يبين الدائرة الكهربائية لقياس فرق الجهد والتيار للمركب عند درجات الحرارة المنخفضة

تمت دراسة الخصائص الكهربائية للمركب عند التعويض الجزئي لـ TI في العنصر Bi للمركب Bi2-xTlxBa2Ca2Cu3O10+δ وبنسب مختلفة لـ x = 0.0,0.1,0.2,0.3,0.4 كما مبين في الشكل (8).

2. Hat Field. W.E. and Miller, J.H., Jr. "High Temperature Super Conductor Materials" Marcel Dekker, Inc., 37, (1988).
3. W. Meissner and R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften*, V.12, p.787, (1933).
4. Ginzburg, D.M. and Landau L.D., *A macroscopic Quantum*
5. *Theory of Super Conductivity* (1950).
6. London, F. *Super Fluid* Vol.111, Page 152 (1950).
7. J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z, phys* 64 (1986)189.
8. Chu, C.W., "science new" Vol.148. Issue 12 page, 183,(1995).
9. Yuan, Y, J. Jiag, X.Y. Gai. *Applied Physics Letters* Vol. 84(12) PP. 2127-2129 March 22 (2004).
10. Ali A.D., Ph.D. Thesis, "superconductivity", University of Mosul, college of Education (2007).
11. E. Kh. Al-Shakarchi, "The Variation of the structure and phase Transformation in Y- Ba-Cu-O High Temperature Superconductor Compound with Isovalent Substitution "ph.D Thesis, Unversity of Baghdad, College of science,(1997).

طردى بين التيار والفولتية يبدأ من نقطة الاصل اما المركبات فائقة التوصيل يكون العلاقة بين التيار والفولتية تناسباً طردياً ولكن يبقى التيار محتفظاً بالصفر لحد قيمة معينة وبعدها يبدأ بالزيادة عند نقطة التحول ويسمى هذه القيمة بتيار الحرج.

نستنتج بان افضل قيمة لـ x اي افضل نسبة تعويض لـ Tl بالمركب $Bi_{2-x}Tl_xSr_2Ba_{2-x}Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ هي عند $x = 0.3$ يصبح المركب اكثر انتظاماً ومن النوع الرباعي القائم Tetragonal ويحتوي على نسبة عالية من اطوار Bi-2223.



الشكل (9) العلاقة بين التيار والفولتية للمركب $Bi_2-xTl_xSr_2Ba_{2-x}Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ وبنسب مختلفة لـ x

المصادر:

1. Z.M. Galasiewicz "Superconductivity and Quantum Fluid", Pergoman Press, Warszawa, (1970).

STUDY THE PARTIAL SUBSTITUTION OF TL ON STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR

KHALID H. RAZZEG KHALAF I. KHALEEL NIHAD A.SHAFAEEK ABDUL KAREEM D. ALI

ABSTRACT:

We have prepared samples of high temperature superconductors namely $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ using solid state reaction. The samples have been characterized using x-ray diffraction (XRD), and resistivity measurements using the electrical resistivity measurement. The x-ray data of all superconductor samples showed a tetragonal structure with a high ratio of Bi-2223 superconducting phase. The substitution of Tl by Bi increases the grain size of the superconducting phase and the density of the pellets. Also give a best value of T_c 139 K respectively.