

دراسة تأثير الإشابة بالكوبالت على الخصائص البنيوية للمركب



رشا يوسف¹ د. عبلة الزعبي² أ.د. ناصر سعد الدين³

¹ طالبة دكتوراه في فيزياء المادة الكثيفة ² أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث³
أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث

ملخص :

تم تحضير المركبات المشابة بالكوبالت $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب وذلك بخلط كميات مناسبة من أكسيد الكوبالت Co_3O_4 مع كربونات الباريوم $BaCO_3$ وأكسيد الإتريوم Y_2O_3 و أكسيد النحاس CuO بنسب إشابة مختلفة لأكسيد الكوبالت ($x = 2\%, 4\%, 6\%$) بطريقة الاصطناع الصلب. درست الخصائص البنيوية للأكاسيد المحضرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية. تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة 930 . بينت دراسات أطياف انعراج الأشعة السينية XRD ومقارنتها مع طيف انعراج الأشعة السينية للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حصول تحوّل طوري للمركب النقي عند إشابته بالكوبالت وتلدينه عند الدرجة 930°C من البنية البنية الرباعية إلى المعينية القائمة. ينتمي المركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ذو البنية المعينية القائمة إلى مجموعة التناظر الفراغية $Pmmm$. بينما تنتمي المركبات المشابة بالكوبالت ذات البنية الرباعية إلى مجموعة التناظر $P4/mmm$. تم حساب ثوابت الشبكة البلورية للمركبات المشابة بالكوبالت ومقارنتها مع ثوابت الشبكة البلورية للمركب النقي. لوحظ أنه في المركبات المشابة بالكوبالت يكون $b = a$ بقيم تقع بين $a = 3.816\text{Å}$, $b = 3.875\text{Å}$ للبنية المعينية القائمة من أجل جميع الإشابات.

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب - درجة حرارة التحوّل- المركبات الكوبراتية- نواقل فائقة عالية درجة الحرارة
- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

STUDY THE EFFECT OF Co-DOPING ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SYSTEM

Rasha Yousef¹ Abla Al-Zoubi² Nasser Saad Al-Din³

¹Doctoral student in dense matter at Al-Baath university, Syria.

²Dr. in Optoelectronics-faculty of science at Al-Baath university.

³Pro.Dr. in Solid state electronics-faculty of science at Al-Baath university.

Abstract:

The $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ compounds were prepared started of Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO and Co_3O_4 with different doping concentration ($x = 2\%, 4\%, 6\%$) by "Solid State method". The compositional properties of synthesis compounds were studied by X-ray diffraction (XRD) technique. Optimum synthesis temperature of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ was determined at $930^\circ C$. X-ray diffraction patterns showed crystalline transformation from orthorhombic to tetragonal structure at $930^\circ C$ for the doped samples. The pure compound belongs to $Pmmm$ space group. The tetragonal compounds belong to $P4/mmm$ space group. The crystal lattice constants of the Co-doped compounds were calculated and compared with the crystal lattice constants of the pure compound. It was observed that in Co-doped compounds, $a = b$ with values between $a = 3.816\text{\AA}$ $b = 3.875\text{\AA}$, for the orthorhombic structure for all doping.

Key words: Cuprates- High Tc Superconductors - Solid state reaction- Transition temperature- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

1 - مقدمة:

يطلق اسم الناقلية الفائقة على مجموعة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية اللافتة للنظر والتي ظهرت في بعض المعادن عندما تم تبريدها إلى درجات حرارة منخفضة جداً. تمّ التوصل إلى مثل هذه الخصائص عند درجات الحرارة المنخفضة لأول مرة عام 1908 باستخدام الهيليوم السائل عند الدرجة $4^{\circ}K$.

درست تغييرات المقاومة الكهربائية للمعادن بدلالة تغير درجة الحرارة وكانت أولى التحديات التي أجراها أونس في مجال فيزياء درجات الحرارة المنخفضة حيث كان معروفاً لسنين عدة هو أن مقاومة المعدن تنخفض عندما يتم تبريد المعادن لدرجات حرارة أخفض من درجة حرارة الغرفة، ولكن Onnes توصل إلى نتيجة لم تكن معروفة حينها وهي القيمة الحدية التي ستقترب منها المقاومة إذا تمّ تخفيض درجة حرارة المعدن إلى ما يقارب $0^{\circ}K$. كما توصل أونس أثناء تجاربه على معدن البلاتينيوم أن انخفاض المقاومة أثناء التبريد يعتمد على درجة نقاوة العينة.

كان الزئبق في ذلك الوقت هو المعدن الأكثر نقاوة وتوفرًا، وعند محاولة Onnes لاكتشاف سلوك عنصر نقي جداً -كالزئبق- وجد أن مقاومة الزئبق أصبحت صغيرة جداً بشكل يتعذر عن القياس عند درجات حرارة منخفضة جداً وهذه النتيجة لم تكن مفاجئة، ولكن النتيجة التي لم تكن متوقعة أبداً حدثت عام 1911 عندما انعدمت المقاومة تماماً (بشكل مفاجئ) عند تخفيض درجات الحرارة إلى حوالي $4^{\circ}K$ ، بدلاً من انخفاض المقاومة بالتدريج، وفي درجات حرارة أخفض من هذه لم يظهر الزئبق أي مقاومة مهما يكن، علاوة على ذلك فإن الانتقال المفاجئ لحالة انعدام المقاومة لم تكن مقتصرة على المعدن النقي بل ظهرت حتى في حال كان الزئبق غير نقي تماماً.

تأكد أونس عندها أن الزئبق في مجال درجات الحرارة الأقل من $4^{\circ}K$ مرّ في حالة جديدة مع خصائص كهربائية مختلفة عن المعروفة سابقاً وسميت هذه الحالة بالناقلية

الفائقة **Superconductivity**. وحتى وقتنا هذا وجد أن نصف العناصر المعدنية وعدد من السبائك (الخلاط) تصبح فائقة الناقلية في درجات حرارة منخفضة "أقل من $25^{\circ}K$ ".

تظهر المواد فائقة الناقلية "مغناطيسية عكسية مثالية" وتطرد الحقل المغناطيسي، بشرط أن يكون هذا الحقل أقل من شدة الحقل الحرج H_c . تم شرح هذه الخاصية الفريدة من نوعها لهذه المواد من خلال أثر مايسنر الذي اكتشفه العالمان Meissner و Ochsenfeld في عام 1933.

بقيت النواقل الفائقة منخفضة درجة الحرارة تشغل اهتمام الباحثين في تلك الأعوام وبعد مرور زمن طويل جداً "حوالي عدة عقود" في عامي 1987 – 1986 تم اكتشاف مواد جديدة ومختلفة هي الأكاسيد المعدنية المختلطة أو مايعرف بالسيراميكيات وأظهرت صفة الناقلية الفائقة عند درجات حرارة أفضل بكثير مما عرف سابقاً وكان اكتشاف المركب $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ من قبل العالمين "Bednorz" و "Alex Muller" في مختبر الأبحاث IBM والذي يملك درجة حرارة تحوّل $T_c > 77K$ أي أكبر من درجة حرارة الآزوت السائل هو البداية الجديدة لرحلة اكتشاف النواقل الفائقة. أبدت هذه المواد ناقلية فائقة عند درجات حرارة أعلى من $77K$ ووفقاً للتجارب تمكّن الباحثين من رفع درجة حرارة التحوّل في مثل هذا النوع من النواقل الفائقة إلى درجة حرارة تصل إلى $130^{\circ}K$. لذلك أطلق عليها اسم النواقل الفائقة مرتفعة درجة الحرارة (High T_c HTC Superconductors)^[1].

بيّنت النظريات أنّ جميع النواقل الفائقة كانت تتصرف وفقاً لنمطين هما النمط الأول *type I* تندرج المعادن النقية والسبائك تحت هذا النمط، والنمط الثاني *type II* تمثّله السيراميكات وهذان النمطان يمتلكان عدة خصائص مشتركة ولكن أظهرتا اختلاف في سلوكهما المغناطيسي، هذا الاختلاف كان كافٍ للتعامل مع النمطين بشكل منفصل^[2].

تطلق تسمية المركبات الكوبراتية (Cuprates) على كل مركب من عائلة أكسيد النحاس احتوى على مستويات من أكسيد النحاس (CuO_2), تتمتع هذه المواد ببنية بلورية طبقية ذات أنماط بلورية معروفة "Spinel, Perovskite," و بناقلية فائقة وسميت "النواقل الفائقة عالية درجة الحرارة" (High T_c Superconductors) [3][4][5][6].

من المعروف أنه كلما كانت درجة حرارة التحول أعلى كانت المادة أسهل منالاً وأقل تكلفة مما يجعلها ذات تطبيقات كبيرة في المجالات المختلفة وكنتيجة لذلك يمكن القول أنّ النواقل الفائقة من النوع الثاني *Type – II Superconductors* هي مركبات ذات تقانات هامة تمّ الاستغادة منها في الصناعة.

لجأ علماء المواد إلى عدّة طرائق لرفع درجة انتقال المواد فائقة الناقلية عالية درجة الحرارة منها تطبيق ضغوط عالية على العينات أو استبدال ذرات ذات حجوم ذرية كبيرة بذرات المادة الأصلية لتقوم بمهمة تغيير الضغط أو خلق عيوب في البنية البلورية بالابتعاد عن النسبة الكيميائية النظامية عند الاصطناع " كنقصان الأكسجين في مركبات النحاس $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ " أدى ذلك إلى الحصول على مواد درجة حرارة انتقالها أعلى.

تعددت الدراسات التجريبية حول تحضير المركبات الكوبراتية ولوحظ أنه في بعض الأحيان قد تؤدي إضافة عناصر أخرى كشوائب إلى هذه المركبات إلى رفع درجة حرارة تحولها وفي أحيان أخرى قد تؤدي إلى تخريب الناقلية الفائقة بشكل كامل [7][8][9][10].

في هذه الورقة البحثية سندرس تأثير إشابة المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ بعنصر الكوبالت، ولأجل ذلك تمّ تحضير عينات المحلول الصلب لمركب الـ $YBCO$ باستبدال عنصر الكوبالت بالنحاس $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ بنسب لاستييومترية مختلفة

تمّ تُرست الخصائص البنيوية للمركّبات المحضّرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية. ($x = 2\%, 4\%, 6\%$)

تمّ تحضير الأكاسيد المختلطة في هذا البحث بطريقة الاصطناع الصلب "Solid State Reaction". تعدّ هذه الطريقة من أوائل الطرائق المستخدمة للحصول على النواقل الفائقة القائمة على الأكاسيد المختلطة وظلّت هذه الطريقة مرغوبة بكثرة لما تتمتع به من سهولة في العمل حيث لا تتطلب مهارات خاصة. بما أن بعض المواد صعبة الانحلال في الماء فإن هذه الطريقة توفر حلاً لهذه المشكلة من ناحية تحضير المركبات المرغوبة بدون الحاجة إلى حلها في أي محل وهذا من ناحية أخرى يشكل جدوى اقتصادية عالية لطريقة الحالة الصلبة، حيث أن المادة الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الأسيوتون الذي يستعمل للمساعدة على تمازج المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً.

تتميز هذه الطريقة بإعطائها مزيجاً عالي النقاوة لما تطلبه من أكاسيد ذات نقاوة عالية بدون وجود أية شوائب من مواد مختلفة للاصطناع عند الخلط بالمقارنة مع طرائق الاصطناع الأخرى، يتم أخذ نسب استيكومترية من المواد الأولية بصورتها النقية لضمان اكتمال التفاعل والحصول على طور واحد للمادة الجديدة نقيّة بدون وجود أطوار أخرى لشوائب أو للمواد الأولية^{[11][12]}.

2 - أهداف البحث :

يهدف البحث إلى :

- 1- تحضير المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ انطلاقاً من أكسيدي النحاس والإيتريوم Y_2O_3 و CuO وملح كربونات الباريوم $BaCO_3$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ودراسة خصائصه البنيوية.
- 2- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ودراسة التحول الطوري للمركب عند الدرجة $930^\circ C$.
- 3- تحضير المحاليل الصلبة لجملة الـ $YBCO$ باستبدال الكوبالت بالنحاس $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ بنسب لا استيكيومترية مختلفة ($x = 2\%, 4\%, 6\%$) باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.
- 4- دراسة تأثير الإشابة بالكوبالت على الخصائص البنيوية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

3 - مواد وطرائق البحث :

1-3 الأجهزة والمواد المستخدمة :

- 1- ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr .
- 2- هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^\circ C$.

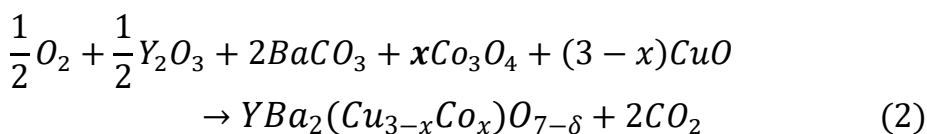
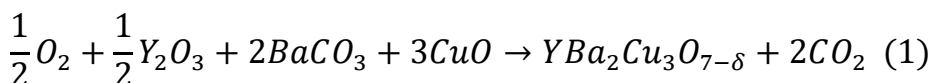
- 3- فرن حراري لتلدين العينات من شركة (Carbolite) يصل قيمة عظمى 1100°C .
- 4- أداة ضغط ميكانيكية لكبس العينات على شكل أقراص بحدود $10000\text{kg}/\text{cm}^2$.
- 5- جهاز انعراج الأشعة السينية X-Ray Powder Diffractometer (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co بطول موجة $\lambda = 1.7889\text{\AA}$ إنتاج شركة (PHILIPS).
- 6- جهاز التحليل الحراري التفاضلي (Differential Thermal Analysis) وهو من نوع Shimadzu.
- 7- مواد كيميائية نقية : أكسيد الإتريوم Y_2O_3 نقاوته 99.9%، أكسيد النحاس CuO نقاوته 99.3%، كربونات الباريوم BaCO_3 بنقاوة 99.5%، أكسيد الكوبالت Co_3O_4 بنقاوة 99.8%، وأسيتون (Extra Pure) نقاوته 99.0%.

3-2 تحضير العينات :

تم تحضير عينات YBCO(123) النقية والمحاليل الصلبة لها بطريقة الاصطناع الصلب Solid State Reaction على شكل مساحيق بخلط كميات مناسبة من أكسيد الإتريوم Y_2O_3 وكربونات الباريوم BaCO_3 وأكسيد النحاس CuO وأكسيد الكوبالت Co_3O_4 بوجود كمية من الهواء. تم طحن المواد السابقة وخلطها بواسطة هاون عقيق لضمان الحصول على خليط متجانس بعد إضافة كمية من الأسيتون بهدف تحسين عملية الخلط المتجانس لها و لمدة 15 دقيقة تقريباً حتى جفاف الأسيتون، أعيدت هذه العملية ثلاث مرات متتالية لكل عينة من العينات. بعد ذلك تم تجفيف الخليط الناتج بتسخينه إلى درجة الحرارة 100°C لفترة زمنية كافية لضمان التخلص من الرطوبة. تم كبس المسحوق على شكل أقراص بقطر 1cm وسماكة 2mm بهدف تقريب

الجسيمات المتفاعلة من بعضها البعض وزيادة إمكانية التفاعل و التأثير المتبادل بين الجسيمات ، و تم اصطناع من (4 - 5) أقراص مضغوطة للعينه المحضرة.

تم حساب كتل المواد الداخلة في تشكيل المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ والمركبات $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ بنسب الإشابة % (2-4-6) من خلال التفاعلين التاليين:



وضعت الأقراص المضغوطة في بواتق خزفية وتم تلدينها بالتدرج في مجال من درجات حرارة تتراوح بين $850-930^\circ C$ ولفترات زمنية من 6 إلى 10 ساعات. ومن ثم تم تبريد العينات تدريجياً إلى درجة حرارة $500^\circ C$ بمعدل $1^\circ C/min$. إن عملية التبريد البطيء هذه تضمن الحصول على نسبة الأكسجين الإستيكيومتريه المطلوبة في المركب والمساوية تقريباً للعدد 7.

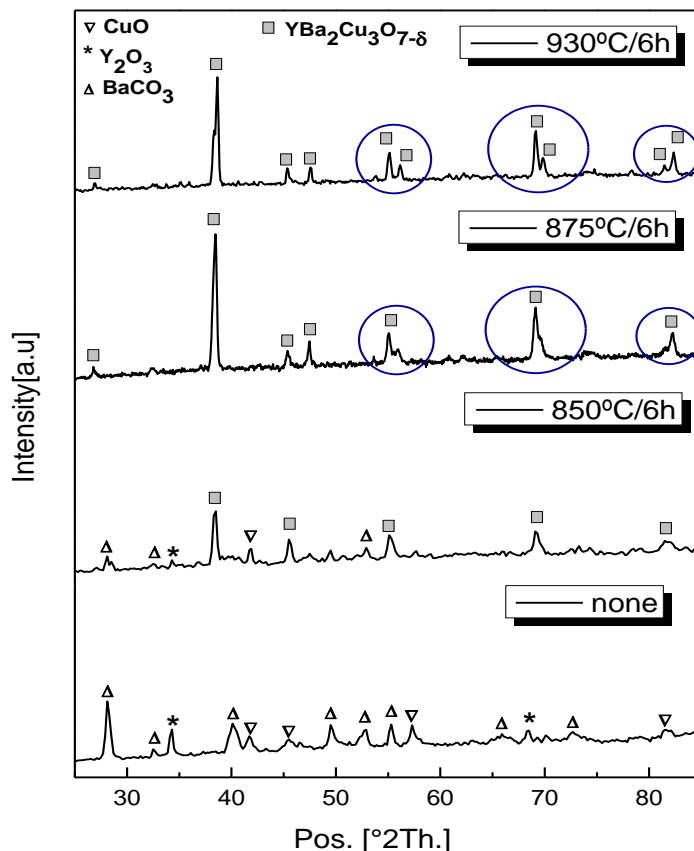
يستدل على انتهاء التفاعل و تشكّل المركب المطلوب من خلال الحصول على طور وحيد في كل عينة. إن الاستدلال على تشكل طور وحيد هو أن تكون قيم d للأطياف الطيفية بالأشعة السينية متطابقة جميعها أو أكثر من 95% من قرائن ميلر المقترحة و الموافقة لنمط التبلور المقترح أثناء الحسابات الرياضية لإيجاد ثوابت الشبكة البلورية. في حال عدم تطابق عدد معين من الخطوط يجب استبدال الفرض بفرض آخر من التبلور حيث دائماً نبدأ بفرض التبلور الأعلى تناظراً (المكعبة).

4 - النتائج والمناقشة

4 - 1 - تحديد درجة الاصطناع المثلى للمركبات المحضرة:

تم دراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية بغية التحقق من تشكّل المركبات المحضرة وتحديد درجة الحرارة المثلى لاصطناعها.

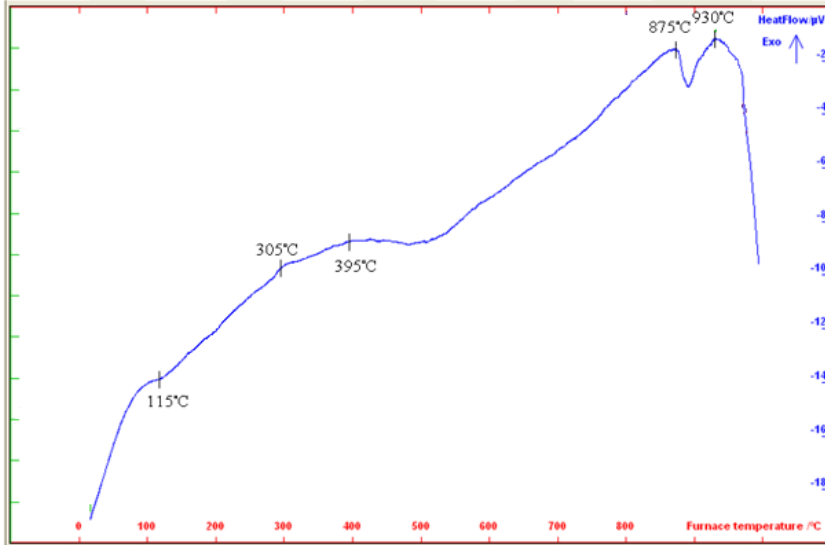
بيّنت الدراسات السابقة للمركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ أنّ الدرجة 875°C هي درجة مناسبة للاصطناع، وتمّ التحقق من حصول تحوّل طوري للمركّب المدروس من البنية الرباعية Tetragonal إلى البنية المعينية القائمة Orthorhombic عند تليدين المركّب إلى درجة حرارة أعلى وتحديدًا عند الدرجة 930°C [13][14]. يبيّن الشكل (1) مراحل اصطناع المركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ حيث يظهر الشكل أنّ المركّب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ بدأ بالتشكّل عند الدرجة 850°C واكتمل تشكّله عند الدرجة 875°C و خضع لتحوّل طوري عند الدرجة 930°C .



الشكل (1) أطيف انعراج الأشعة السينية لمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ عند أزمنة و درجات حرارة مختلفة.

أكدت دراسة السلوك الحراري للمركب باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي درجتي التشكل والتحول المذكورتين حيث بيّن الشكل (2) منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. يدل الفعل الناشر للحرارة عند الدرجة 875°C على تشكّل المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ وتشير القمة الناشئة عند الدرجة 930°C إلى التحول البلوري الحاصل على مركب YBCO المتشكّل عند الدرجة 875°C من البنية الرباعية إلى البنية المعينية القائمة وهذا يتوافق مع النتيجة التي حصلنا عليها من أطيف

انعراج الأشعة السينية XRD. بالإضافة إلى وجود أفعال ناشرة و ماصّة أخرى تشير إلى تحولات بلورية للأوكاسيد الأولية وإلى التخلص من الرطوبة.

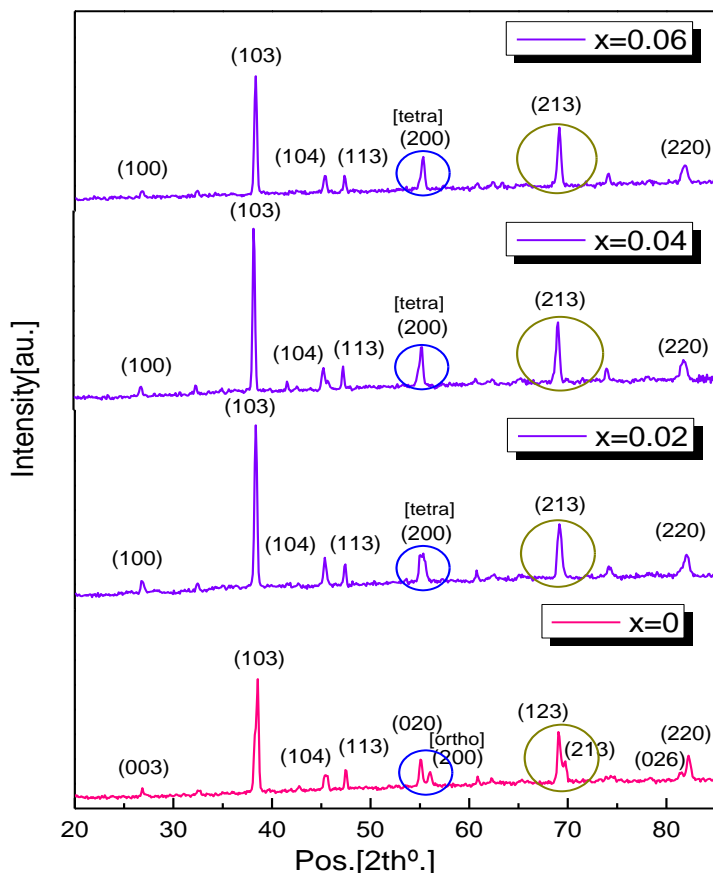


الشكل (2): منحنى التحليل التفاضلي الحراري DTA للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

ساعدت الدراسة السابقة في تحديد درجة حرارة اصطناع المركبات المشابهة بالكوبالت. ولذلك تمّ دراسة أطيف انعراج الأشعة السينية للعينات المحضّرة والمضغوطة على شكل أقراص وملدّنة عند الدرجة 930°C لمُدّة (5 - 6)h.

4 - 3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركبات المشابهة بالكوبالت

يبين الشكل (3) أطيف انعراج الأشعة السينية للمحاليل الصلبة الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$ والمحضّرة بطريقة الاصطناع الصلب ومقارنتها بطيف انعراج الأشعة السينية للمركب النقي.



الشكل(3): أطياف انعراج الأشعة السينية للمركبات المشابهة بالكوبالت بنسب مختلفة والملدنة عند درجة الحرارة 930°C.

بمقارنة أطياف الانعراج في الشكل (3) التي تم الحصول عليها مع البطاقات المرجعية (96-100-1456) (96-100-1433) في قاعدة البيانات COD-Inorg 2019 تبين أن المركب النقي يتبلور وفق بنية معينة قائمة بينما تعاني المحاليل الصلبة الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس من تحوّل تدريجي إلى نمط التبلور الرباعي مبتعدةً عن التبلور المعيني القائم بزيادة نسبة الاستبدال، حيث نلاحظ اختفاء القمم التي تعود إلى

المركب النقي بشكل تدريجي واندماجها مع قمم مجاورة لها لتصبح عائدة إلى البطاقة (96-100-1433) التي تطابق بنية رباعية للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

تبيّن أيضاً من المقارنة أنّ المحاليل الصلبة المحضّرة تنتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $P4/mmm(123)$. يعرض الجدول (1) قيم كلاً من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمحاليل الصلبة الناتجة عن استبدال الكوبالت بالنحاس للمعدنة عند الدرجة $930^\circ C$.

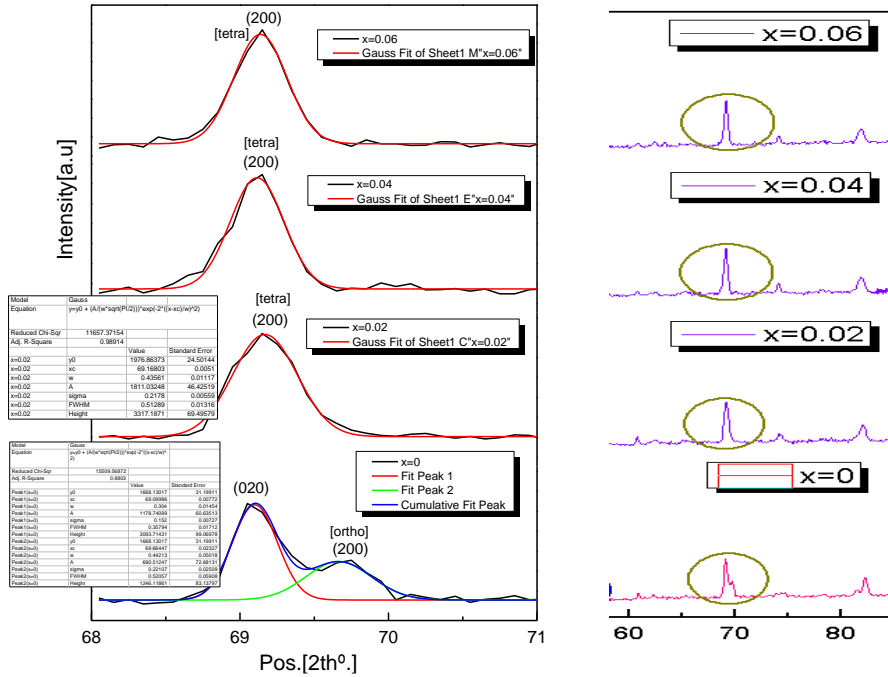
الجدول (1) قيم كل من 2θ و d_{hkl} للمحاليل الصلبة المحضّرة بنسب مختلفة (2%, 4%, 6%) والمعدنة عند الدرجة $930^\circ C$.

$x = 0\%wt$		$x = 2\%wt$		$x = 4\%wt$		$x = 6\%wt$	
hkl	$2\theta^\circ$	hkl	$2\theta^\circ$	hkl	$2\theta^\circ$	hkl	$2\theta^\circ$
003	26.95	100	26.74	100	26.77	100	26.8
103	38.33	103	38.3	103	38.23	103	38.29
104	45.21	104	45.31	104	45.29	104	45.34
113	47.35	113	47.36	113	47.29	113	47.32
020	54.89	200	54.98	200	55.25	200	55.28
200	55.9	ortho200	55.28				
123	68.93	213	69.11	213	69.07	213	69.1
213	69.76						
026	81.45	220	81.99	220	81.81	220	81.84
220	82.35						

تم إجراء عملية محاكاة Fitting لبيانات الأشعة السينية لتوضيح تغير مواقع القمم وانزياحها تدريجياً عند حصول التحوّل البلوري للمركبات المشابهة بالكوبالت.

يبين الشكل (4) عملية المحاكاة لأحد القمم التي أبدت تغيراً واضحاً عند التحوّل الطوري حيث نلاحظ اندماج القمّتين 69.66° , $69.09^\circ = 2\theta$ للمركب النقي بشكل تدريجي مع

زيادة نسبة الكوبالت في المركب لتصبحان قمة واحدة عند الزاوية $2\theta = 69.16^\circ$. وتتابع القمة بالإندماج مع انزياح صغير لتأخذ مواقع عند الزوايا $2\theta = 69.11^\circ$ ثم $2\theta = 69.13^\circ$. يشير وجود القمتين المنفصلتين إلى أن المركب يتطابق مع نمط التبلور المعيني القائم ويدل اندماج القمتين (200) و (020) أن ثابت الشبكة a و b يقتربان من نفس الطول مما يقترح تغيير في التناظر البلوري وبشكل أدق يمكن القول أن البنية البلورية للمركب قد تكون انتقلت من الطور المعيني القائم إلى الطور الرباعي نتيجة الإشابة بالكوبالت رغم أن درجة حرارة التلدين 930°C هي درجة حرارة تحوّل مركب الـ YBCO النقي إلى بنيته المعينية القائمة [15][16][17].



الشكل (4): التحوّل الطوري للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ من البنية المعينية القائمة إلى البنية

الرباعية، نلاحظ اندماج القمم وإزاحتها مع زيادة نسبة الإشابة.

يوضح الجدول (2) مواقع القمم $2\theta^\circ$ والتعريض FWHM والشدة النسبية Int% للقمم التي تم ضبطها من خلال عملية Fitting لأطياف انعراج الأشعة السينية ضمن مجال زاوي ($2\theta = 68^\circ, 71^\circ$).

الجدول(2): مواقع القمم $2\theta^\circ$ والتعريض FWHM والشدة النسبية Int% ، نتائج الـ Fitting باستخدام برنامج المحاكاة .

Fitting sample	$2\theta^\circ$	FWHM	High%	R-square
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	69.09	0.357	30.9	0.980
	69.66	0.52	12.4	
$YBa_2(Cu_{2.98}Co_{0.02})O_{7-\delta}$	69.16	0.51	33.17	0.989
$YBa_2(Cu_{2.96}Co_{0.04})O_{7-\delta}$	69.12	0.426	36.09	0.982
$YBa_2(Cu_{2.94}Co_{0.06})O_{7-\delta}$	69.13	0.422	34.81	0.991

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية (1.7889\AA) و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية والبنية المعينية القائمة بالعلاقات الآتية [18]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة:

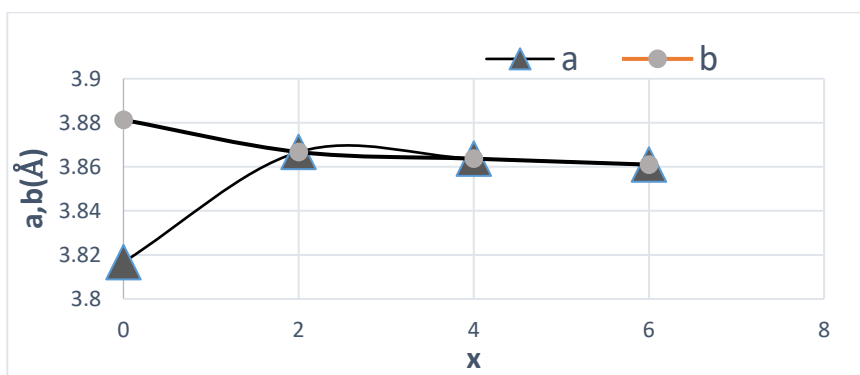
$$V = a . b . c \quad (5)$$

يبين الجدول (3) قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم التبلور للمركبات المشابة ومقارنتها مع النتائج الحسابية للمركب النقي $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

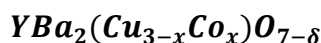
الجدول(3): قيم ثوابت الشبكة وحجم خلية الوحدة لمركب YBCO النقي وللمحاليل الصلبة $YBa_2(Cu_{3-x}Co_x)O_{7-\delta}$

Sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3.8167	3.8813	11.6318	172.31
$YBa_2(Cu_{2.98}Co_{0.02})O_{7-\delta}$	3.8667	3.8667	11.5498	172.68
$YBa_2(Cu_{2.96}Co_{0.04})O_{7-\delta}$	3.8636	3.8636	11.6019	173.19
$YBa_2(Cu_{2.94}Co_{0.06})O_{7-\delta}$	3.8609	3.8609	11.5940	172.83

يبين الشكل (5) العلاقة بين ثوابت الشبكة a, b والنسبة الستوكيومترية للكوبالت x . نلاحظ حدوث تغير مفاجئ في ثابتي الشبكة البلورية a و b عند أول نسبة استبدال استوكيومترية $x = 0.02$ نتيجة التحول الطوري $O \rightarrow T$. عند هذه النسبة يتساوى ثابتي الشبكة نتيجة استقرار البنية الرباعية للمحول الصلب.



الشكل(5): العلاقة بين ثوابت الشبكة البلورية ونسبة الإثابة بالكوبالت في المركبات



تم حساب حجم التبلور للحبيبات البلورية في المركبات المحضرة من علاقة ديبياي - شرر Scherrer's formula [21][20][19]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

حيث: β عرض قمم الانعراج عند منتصف شدتها العظمى (FWHM) (راديان)، λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة في الدراسة 1.7889 \AA ، θ زاوية انعراج براغ (°) Bragg's angle

يبين الجدول (4) القيم التجريبية المحسوبة لحجم الحبيبات من أجل نسب الإشابة المختلفة.

الجدول(4): تابعة حجم الحبيبات لتركيز الكوبالت في المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ والمعدن عند الدرجة 930°C

Co concentration	L (nm)
0	35.96
0.02	30.29
0.04	29.32
0.06	28.26

الاستنتاجات:

- 1- تم اصطناع المركبات النقية والمشابة بالكوبالت للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ انطلاقاً من الأملاح والأكاسيد الأولية بطريقة الاصطناع الصلب.
- 2- تم تأكيد درجة حرارة الاصطناع المثلى باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي.

- 3- وجد أن درجة الحرارة المثلى لتشكيل الطور الجديد من المركبات المشابة بالكوبالت هي $930C^0$
- 4- وجد أن المركبات المشابة بالكوبالت تتمتع ببنية رباعية من خلال إجراء محاكاة لبعض القمم.
- 5- حسبت ثوابت الشبكة البلورية وحجم الحبيبات للمركبات المحضرة.

References:

- [1] Innes AR, Rhoderick EH. Introduction to superconductivity. Pergamon Press; 1980.
- [2] West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; 2014 Mar 17.
- [3] Mourachkine A. Room-temperature superconductivity. Cambridge Int Science Publishing; 2004.
- [4] Sahoo, M., & Behera, D. (2012). Study of YBa₂Cu₃O_{7- δ} /Al₂O₃ Composite for Structural and Electrical Transport Property. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2(9), 1-6.
- [5] Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1988). Perovskite-type oxides—The new approach to high-T_c superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 60(3), 585.
- [6] Alecu, G. (2004). Crystal structures of some high-temperature superconductors. *Romanian Reports in Physics*, 56(3), 404-412.
- [7] Dadras S, Falahati S, Dehghani S. Effects of graphene oxide doping on the structural and superconducting properties of YBa₂Cu₃O_{7- δ} . *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2018 May 15;548:65-7.
- [8] Yanmaz EK, Balci SÜ, Küçükömeroğlu T. Magnetic properties of melt textured YBa₂Cu₃O_{7- δ} with TiO₂ dopant. *Materials Letters*. 2002 May 1;54(2-3):191-9.
- [9] Dihom MM, Shaari AH, Baqiah H, Al-Hada NM, Talib ZA, Kien CS, Azis RS, Kechik MM, Pah LK, Abd-Shukor R. Structural

and superconducting properties of Y (Ba_{1-x}K_x)₂Cu₃O_{7-δ} ceramics. *Ceramics International*. 2017 Oct 1;43(14):11339-44.

[10] Nishio T, Itoh Y, Ogasawara F, Suganuma M, Yamada Y, Mizutani U. Superconducting and mechanical properties of YBCO-Ag composite superconductors. *Journal of materials science*. 1989 Sep;24(9):3228-34.

[11] Smart LE, Moore EA. Solid state chemistry: an introduction. CRC press; 2012 May 29.

[12] West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; 2014 Mar 17.

[13] Wang W, Chen Q, Cui Q, Ma J, Zhang H. Preparation of c-axis oriented YBa₂Cu₃O₇ polycrystalline ceramics by sol-gel method. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2015 Apr 15;511:1-3.

[14] Fei JI, ZHANG H, Wenzhang WA, Xiang LI, Qingming CH. Improvement in structure and superconductivity of YBa₂Cu₃O_{6+δ} ceramics superconductors by optimizing sintering processing. *Journal of Rare Earths*. 2017 Jan 1;35(1):85-9.

[15] Kakihana M, Börjesson L, Eriksson S, Svedlindh P, Norling P. Raman spectra, superconductivity, and structure of Co-substituted YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Physical Review B*. 1989 Oct 1;40(10):6787.

[16] Xue R, Chen Z, Dai H, Li T, Xue Y, Hao J. Effects of Fe doping on crystal structure, superconductivity and Raman spectra in SmBa₂Cu₃O_{7-δ} systems. *Physica C: Superconductivity*. 2012 May 1;475:20-3.

[17] Aoki R, Takahashi S, Murakami H, Nakamura T, Nakamura T, Takagi Y, Liang R. Superconductivity and magnetism in Co

substituted YBCO compounds. *Physica C: Superconductivity*. 1988 Oct 1;156(3):405-12.

[18] Suryanarayana C, Norton MG. *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer Science & Business Media; 1998 Jun 30.

[19]- Speakman SA. "Estimating crystallite size using XRD". MIT Center for Materials Science and Engineering. 2014.

[20]- Prabhu, Y. T., Rao, K. V., Kumar, V. S. S., & Kumari, B. S. (2014). X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014.

[21]- Nath, D., Singh, F., & Das, R. (2020). X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122021.