



ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

სპეციალობა: კონდენსირებული გარემოს ფიზიკა

სამაგისტრო ნაშრომი:

მაღალტემპერატურული ზეგამტარების სწრაფი სინთეზის მეთოდის შემუშავება

ავტორი: ჯარჯი ხმალაძე

ხელმძღვანელი: სრული პროფესორი, ალექსანდრე შენგელაია

თბილისი–2013

1. შესავალი-----	3
2. პრობლემის მიმოხილვა და საკითხის დასმა-----	5
3. ნივთიერების სინთეზი-----	10
4. მიღებული შედეგები და მათი ანალიზი-----	11
5. დასკვნა-----	26
5. გამოყენებული ექსპერიმენტული მეთოდები-----	27
6. გამოყენებული ლიტერატურა-----	32

შესავალი

ბოლო ათწლეულების განმავლობაში ბევრი მნიშვნელოვანი ახალი მასალა იყო აღმოჩენილი, როგორიცაა მაღალტემპერატურული ზეგამტარები. ეს მასალები ძალიან პერსპექტიულია მომავლის ტექნოლოგიებისთვის და მათ გააჩნიათ დიდი გამოყენებითი პოტენციალი. მაღალტემპერატურული ზეგამტარები გამოიყენებიან ელექტრული დენის გადასაცემად ძალიან პატარა დანაკარგებით.

დღეისთვის მაღალტემპერატურული ზეგამტარები მიიღებიან მყარსხეულოვანი რეაქციის მეშვეობით. ეს მეთოდი გულისხმობს საწყისი მასალების ფხვნილების ნარევის ხანგრძლივ (ათეული ან ასეული საათები) გაცხელებას ღუმელში მაღალ (800 -1200°C) ტემპერატურებზე. ეს პროცესი მოითხოვს დიდ დროს და ენერგიის დანახარჯს, რაც ზრდის პროდუქტის ღირებულებას. გარდა ამისა, ხანგრძლივი მაღალტემპერატურული დამუშავების დროს ხდება ცალკეული ატომების, კერძოდ ჟანგბადის აორთქლება, რაც იწვევს სტექიომეტრიის დარღვევას ზოგიერთი ჟანგბადის შემადგენლობაზე მგრძნობიარე მასალებისთვის. ამის გამო საჭიროა დამატებითი პროცედურების ჩატარება ჟანგბადის შემადგენლობის აღსადგენად, აქედან გამომდინარე როგორც პრაქტიკული ასევე ეკონომიკური მიზეზების გამო მსოფლიოში დიდი ძალისხმევაა მიმართული ისეთი ტექნოლოგიის შესამუშავებლად, რომელიც მყარსხეულოვანი რეაქციის ჩატარების შესაძლებლობას მოგვცემს უფრო მოკლე დროში და უფრო დაბალ ტემპერატურაზე .

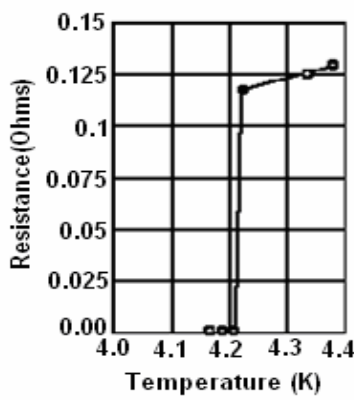
გარდა ტრადიციული მაღალტემპერატურული ტექნოლოგიისა ბოლო წლებში ვითარდება დაბალტემპერატურული ტექნოლოგია, რომელიც თავისუფალია ზემოთ მოყვანილი ნაკლოვანებებისგან ; მოითხოვს გაცილებით ნაკლებ ენერგეტიკულ ხარჯებს და უფრო მარტივია.

წარმოდგენილი ნაშრომის მიზანია მაღალტემპერატურული ზეგამტარების სწრაფი სინთეზის ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება რომელიც მოიცავს თერმულ მყარსხეულოვან მეთოდს. ეს ტექნოლოგია დაახლოებით სამი რიგით შეამცირებს სინთეზის დროს და ენერგომოხმარებას, ასევე მინიმუმამდე დაიყვანს უარყოფით ეფექტებს რომლებიც თან ახლავს ხანგრძლივ თერმულ პროცესს.

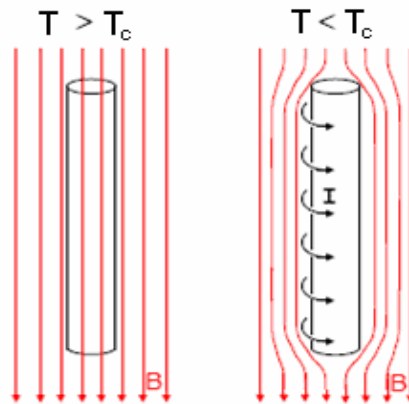
პრობლემის მიმოხილვა და საკითხის დასმა

ზეგამტარი არის ნივთიერება რომელსაც შეუძლია გაატაროს დენი დანაკარგის გარეშე. მას გააჩნია შემდეგი ორი ძირითადი თვისება :

- 1) წინაღობა ნულს უტოლდება კრიტიკული ტემპერატურაზე ქვევით. (T_c)
 - 2) ზეგამტარი გამოდევნის მაგნიტურ ველს კრიტიკულ ტემპერატურაზე ქვევით. (H_c)
- მეისნერის ეფექტი



(a) Vanishing resistance



(b) Meissner effect

ა) ზეგამტარობის გაქრობა

ბ) მეისნერის ეფექტი

ზეგამტარობა აღმოჩენილ იქნა 1911 წელს კამერლინგ ონესის მიერ როდესაც იგი აცივებდა ვერცხლისწყალს შეამჩნია ელექტრული წინააღობის სწრაფი ვარდნა ნულამდე თხევადი ჰელიუმის ტემპერატურაზე ($T_c=4.2K$).

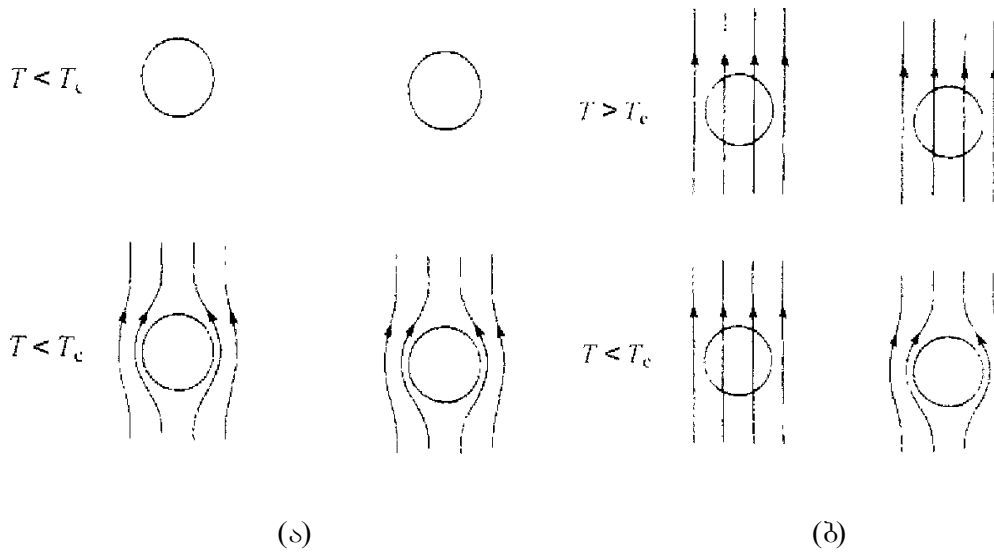
მეორე ძირითადი თვისება 1933 წელს მეისნერის მიერ შემჩნეულ იქნა მაგნიტური თვისებების ცვლილება ზეგამტარულ მდგომარეობაში გადასვლის დროს. თუ ზეგამტარ ნიმუშს მოვათავსებთ მაგნიტურ ველში და გავაცივებთ კრიტიკულ ტემპერატურაზე ქვევით, მაშინ მაგნიტური ველი გამოიდევნება ამ ნიმუშიდან. ამ ეფექტს ეწოდება მეისნერის ეფექტი. ამრიგად, ყველა ზეგამტარში არსებობს ისეთი არე, რომელშიც ერთდროულად წინაღობა და ველი არის ნულის ტოლი.

როგორც ცნობილია ნივთიერების შიგნით მაგნიტური ინდუქცია მოიცემა ფორმულით:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.1)$$

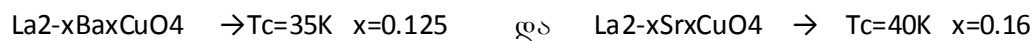
რადგან ზეგამტარში $B=0$, ამიტომ (1.1)-დან გამომდინარეობს, რომ $\vec{M} = -\vec{H}$ და მაგნიტური შეღწევადობა $\mu = 0$. ზეგამტარისათვის $\chi = -1$ ანუ წარმოადგენს იდეალურ დიამაგნეტიკს. ცნობილია, რომ იდეალურ გამტარში მაგნიტური ველი "იყინება". მაგნიტური ნაკადი არ უნდა შეიკვალოს, როცა ნივთიერება გადავა ზეგამტარულ მდგომარეობაში. მეისნერის ეფექტი არის ზემოთ განხილულის საწინააღმდეგო და შეგვიძლია ვთქვათ, რომ იდეალური დიამაგნეტიზმი და წინააღობის არარსებობა წარმოადგენს ზეგამტარული მდგომარეობის ორ არსებითად დამოუკიდებელ თვისებას. ვნახოთ ეს განსხვავება სქემატურად:

იდეალური გამტარი ზეგამტარი იდეალური გამტარი ზეგამტარი



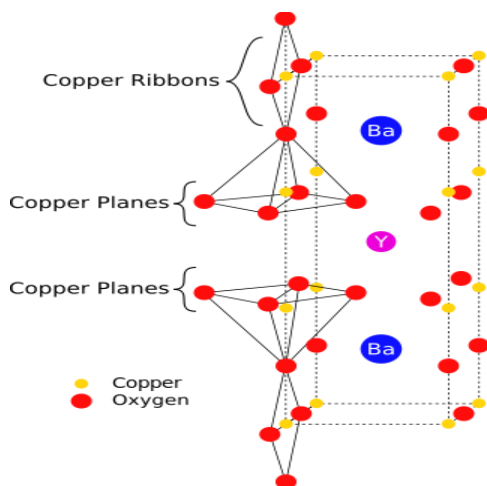
ნახ.1.1 (ა)-ზე ნიმუშის გაცივება კრიტიკულ ტემპერატურაზე დაბალ ტემპერატურამდე მოხდა ნულოვან ველში (Zero Field Cooling) და შემდეგ მოხდა ველის მოდება. როგორც ვხედავთ სიტუაცია იდეალურ გამტარში და ზეგამტარშიც მსგავსია, მაგრამ მეორე ექსპერიმენტში, სადაც მოხდა ნიმუშების გაცივება მაგნიტურ ველში (Field Cooling), ვხედავთ განსხვავებას. იდეალურ გამტარში მოხდა ველის "ჩაყინვა", ხოლო ზეგამტარიდან კი ველი გამოიძევნა.

1986 წ-მდე ინტერმეტალური შენადნობის Nb_3Ge -ის კრიტიკული ტემპერატურა რჩებოდა ყველაზე მაღალ ტემპერატურად ($T_c=23K$). თეორიული შეფასებებით კრიტიკული ტემპერატურის ზედა ზღვარი იყო 30k. 1986წ გეორგ ბედნორცმა და ალექს მიულერმა აღმოაჩინეს ახალი ტიპის ზეგამტარი, რომლის კრიტიკული ტემპერატურა აღემატებოდა იმ დროისათვის არსებულ თეორიულ შეფასებას.



როგორც ცნობილია მსოფლიოში დიდ ინტერესს იჩენენ მაღალტემპერატურული ზეგამტარების მიმართ, რომლებიც ძალიან პერსპექტიული არიან მომავლის ტექნოლოგიებისთვის და საინტერესო პრაქტიკული გამოყენება გააჩნიათ. ინტენსიურად მიმდინარეობს კვლევები ზეგამტარების სინთეზის დასახვეწად. ჩვენი კვლევის საგანს წარმოადგენს $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ზეგამტარი. წინამდებარე ნაშრომში განხილულია ახალი და სწრაფი ინოვაციური მეთოდი ამ ზეგამტარის სინთეზის ფუნდამენტური კვლევის საგანს წარმოადგენდა მოგვეძებნა ზეგამტარების სწრაფი სინთეზის მეთოდი, რომელიც რამოდენიმე წუთს საჭიროებს და რომლის შედეგადაც მივიღებდით რაც შეიძლება სუფთა (ნაკლები მინარევებით) ნიმუშებს და რაც შეიძლება დიდი ზეგამტარული ფაზის მქონე ნიმუშებს.

ნახ.1.2 - ზე ნაჩვენებია $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ზეგამტარის კრისტალური სტრუქტურა, როგორც ვიცით ეს ზეგამტარი არის პეროვსკიტის სტრუქტურის, კუპრატების კლასიდან. ე.ი ზეგამტარი დაფუძნებულია CuO_4 სიბრტყეებზე, შუაში მოთავსებულია სპილენძის ერთი ატომი, გარშემო მასთან ქიმიურ კავშირში არიან ჟანგბადის ოთხი ატომი. CuO_2 სიბრტყეების მართობულად გვხვდება CuO_4 სიბრტყეები. იტრიუმის ატომები არიან CuO_2 -სიბრტყეებს შორის ხოლო ბარიუმის ატომები კი CuO_2 -ს და CuO_4 -ს სიბრტყეებს შორის.

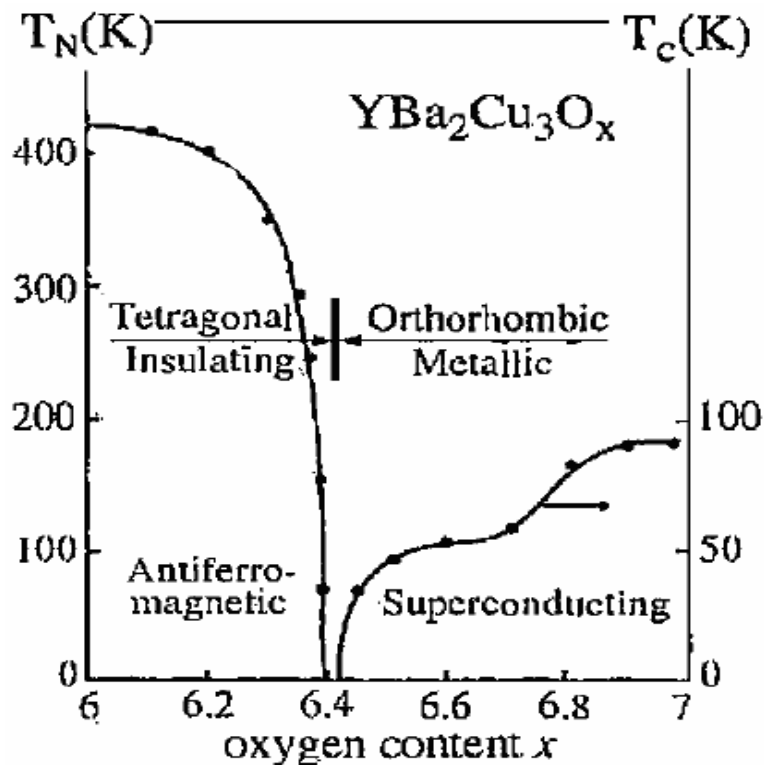


ნახ.1.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ კრისტალური სტრუქტურა

ნივთიერების ზეგამტარულ თვისებებს მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს ჟანგბადის რაოდენობა ფორმულაში- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

ყველაზე ოპტიმალური(ზეგამტარობის თვალსაზრისით)ჟანგბადის შემცველობაა $x \sim 0.07$.როდესაც $x=1$ მაშინ ფენებში ჩნდება ვაკანტური ადგილები და ადგილი აქვს ტეტრაგონალურ სიმეტრიას,ჟანგბადის ასეთი შემცველობით ნივთიერება ავლენს დიელექტრიკულ თვისებებს.

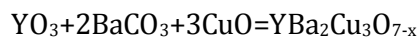
1.3 სურათზე წარმოდგენილია $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -ს ფაზური დიაგრამა.ჩვენ ვხედავთ თუ როგორაა დამოკიდებული გადსვლის კრიტიკული ტემპერატურა T_c , ნიმუშში ჟანგბადის (x -ის) შემცველობაზე



სურ.1.3 YBCO-ს ფაზური დიაგრამა

ნივთიერების სინთეზი

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ დასამზადებლად საჭიროა ჩატარდეს შემდეგი რეაქცია:



$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ზეგამტარის დასამზადებლად ავიღეთ საწყისი რეაგენტები ასეთი

სტექიომეტრული პროპორციით: Y_2O_3 -0.4537 გ, BaCO_3 -1.5871 გ და CuO -0.9603 გ, კარგად

შევურიეთ ერთმანეთში და საგულდაგულოდ ვნაყეთ საათნახევრის განმავლობაში.

მიღებული 3 გრამი ფხვნილიდან ავიღეთ 0.9 გრ და დავპრესეთ 5 ტონიან პრესზე 12 მმ

დიამეტრის და 0.3 მმ სისქის ტაბლეტად 3 გრ ნაერთის ფხვნილიდან ასეთი ტაბლეტი

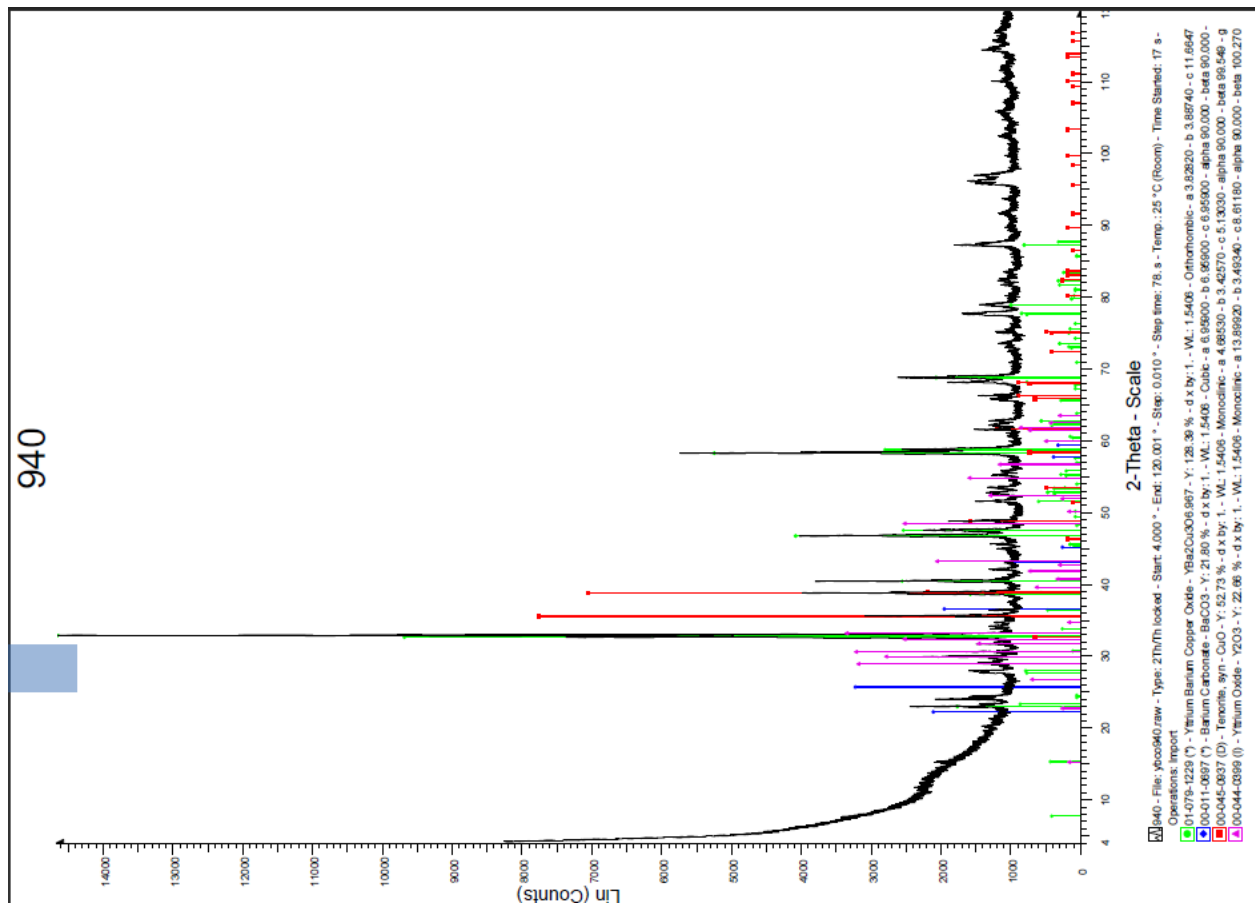
დამზადებულ იქნა ხუთი ცალი. თითოეული გამოვწვით ღუმელში სხვადასხვა

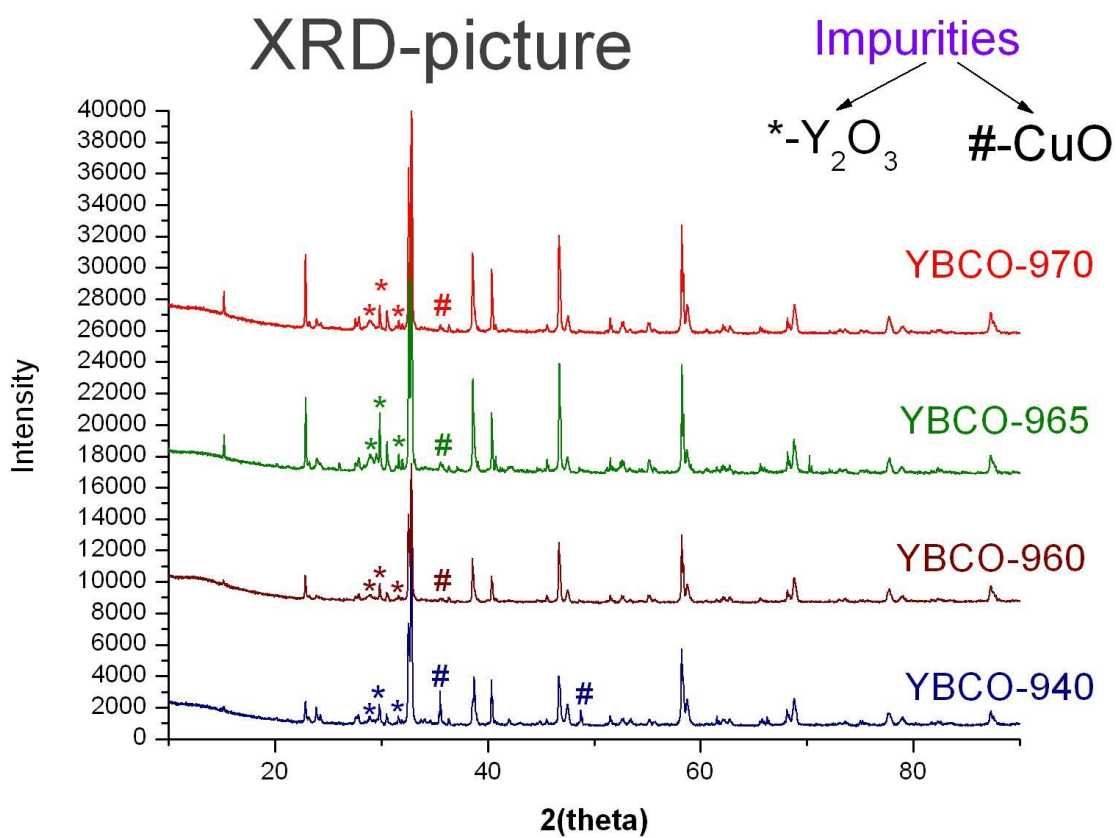
ტემპერატურებზე: 920,940,960,965 და 970 ცელსიუსზე 30წთ-ის განმავლობაში. ამის შემდეგ

ნიმუშები 6 სთ-ის განმავლობაში გამოვწვით ჟანგბადში 500°C-ზე.

მიღებული შედეგები და მათი ანალიზი

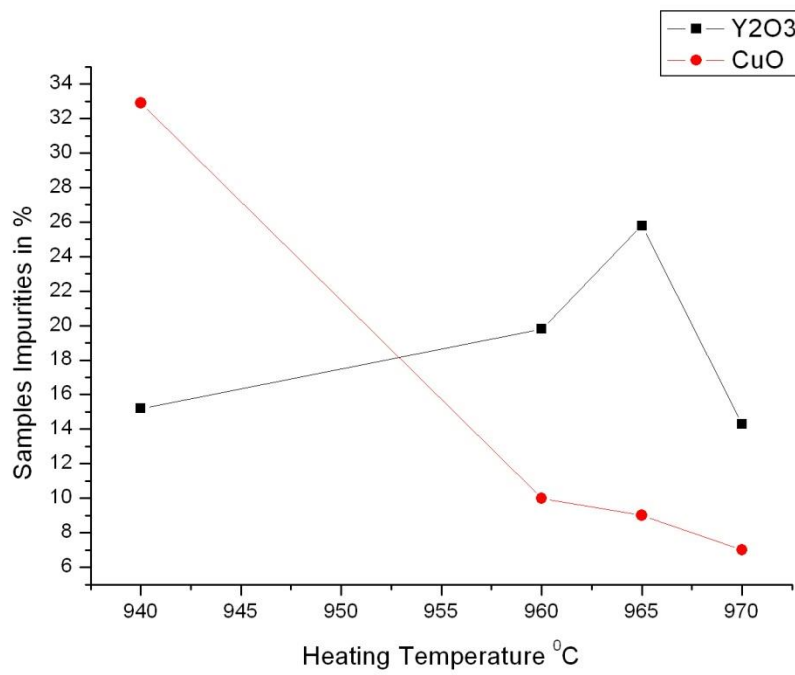
ნიმუშის სისუფთავე შევამოწმეთ რენტგენის დიფრაქციის საშუალებით. გაზომვა ჩავატრეთ შემდეგნაირად: ავიღეთ ნიმუშების ფხვნილი და მოვათავსეთ რენტგენის გამოსხივების წყაროს წინ. ნიმუშიდან არეკლილი სხივის დეტექტირება ხდებოდა სპეციალური დეტექტორის საშუალებით. რენტგენის სხივების წყაროს ვაბრუნებდით სხვადასხვა კუთხეზე $5-90^{\circ}$ და თითოეულ ამ კუთხეზე ვზომავდით ინტენსივობას. სურათზე მოცემულია მიღებული რენტგენოდიფრაქციული სურათი. როგორც სურათიდან ჩანს ჩვენს მიერ დამზადებული ნიმუშის დიფრაქციული სურათი ემთხვევა თეორიულს. რაც ადასტურებს, რომ მიღებულია $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ ფაზა. ამასთან ერთად რენტგენოდიფრაქციული სურათიდან ჩანს, რომ მიღებულ ნიმუშში არის მინარევული ფაზები რაც დასტურდება შესაბამისი პიკების არსებობით.





რენტგენოდიფრაქციულ სურათზე მინარევული პიკები აღნიშნულია შესაბამისი სიმბოლოებით(* და #)

ნიმუშების დიფრაქციულ პიკებზე დაყრდნობით ავადგეთ პროცენტებში გამოხატული მინარევული ფაზის, როგორც გამოწვის ტემპერატურის ფუნქციის გრაფიკი



მიღებული ნიმუშები გავზომეთ მაგნეტომეტრზე.

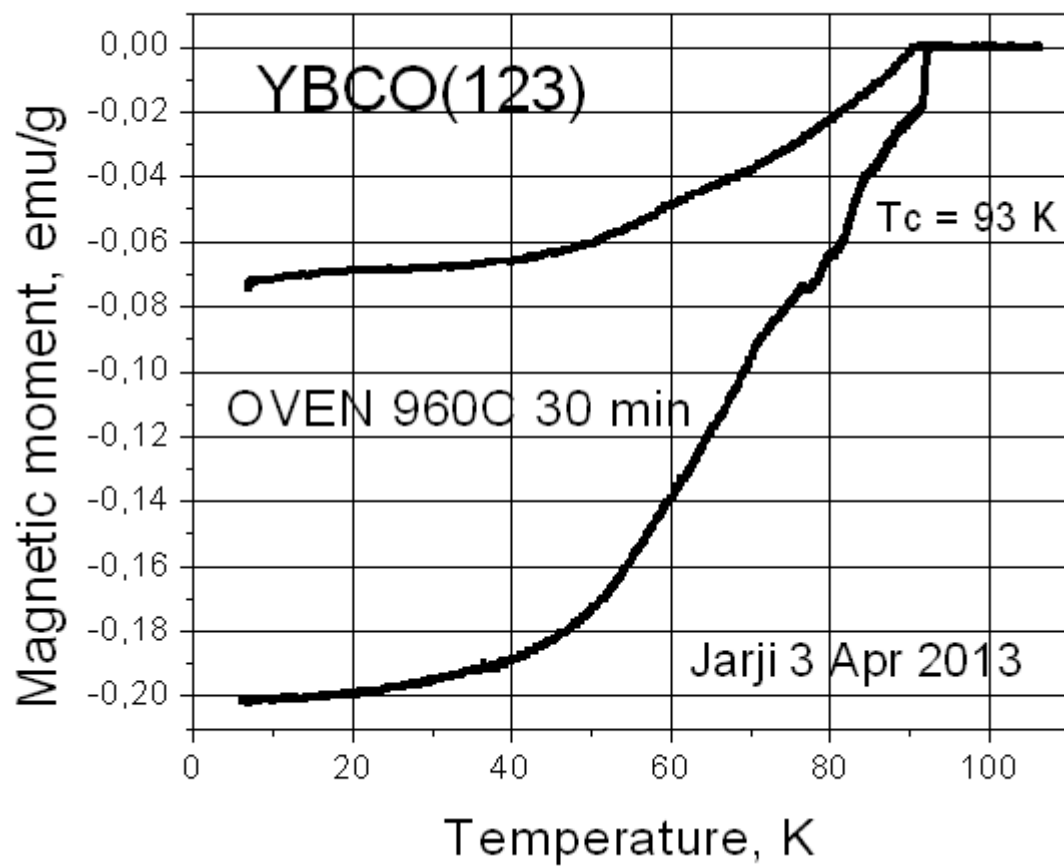
ნულოვან ველში(Zero Field Cooling) 4 კელვინამდე გაციებულ ნიმუშებზე მოდებულ იქნა 20გაუსი ველი, ნიმუშებს გაუჩნდათ უარყოფითი მაგნიტური მომენტი. მათი მომენტების მინიმალური მნიშვნელობებიდან დავადგინეთ პროცენტებში გამოხატული ნიმუშების ზეგამტარი ფაზა.

რადგან 100% ზეგამტარი ფაზის ნიმუშს ექნებოდა მომენტი $M=0.2$. ცნობილი ფორმულის თანახმად: $M=\chi H$

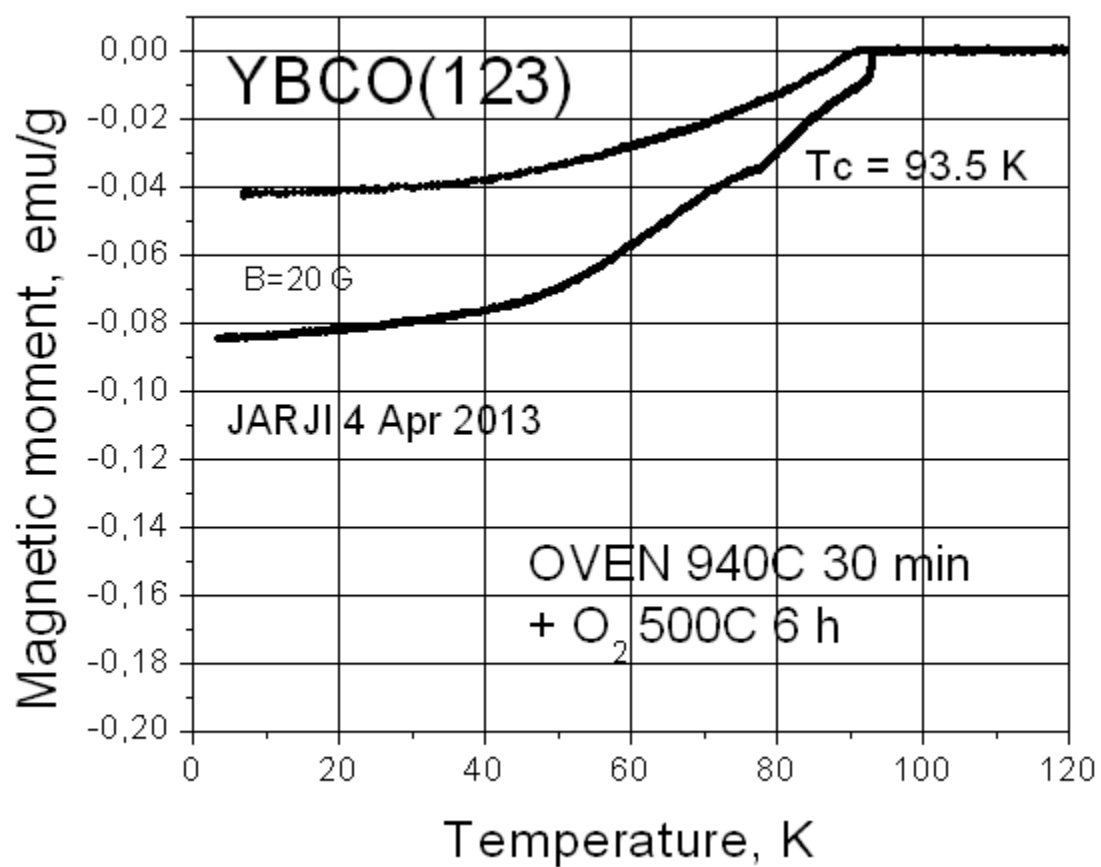
იმის გათვალისწინებით, რომ ზეგამტარი წარმოადგენს იდეალურ დიამაგნეტიკს

ამთვისებლობით $\chi=-1$

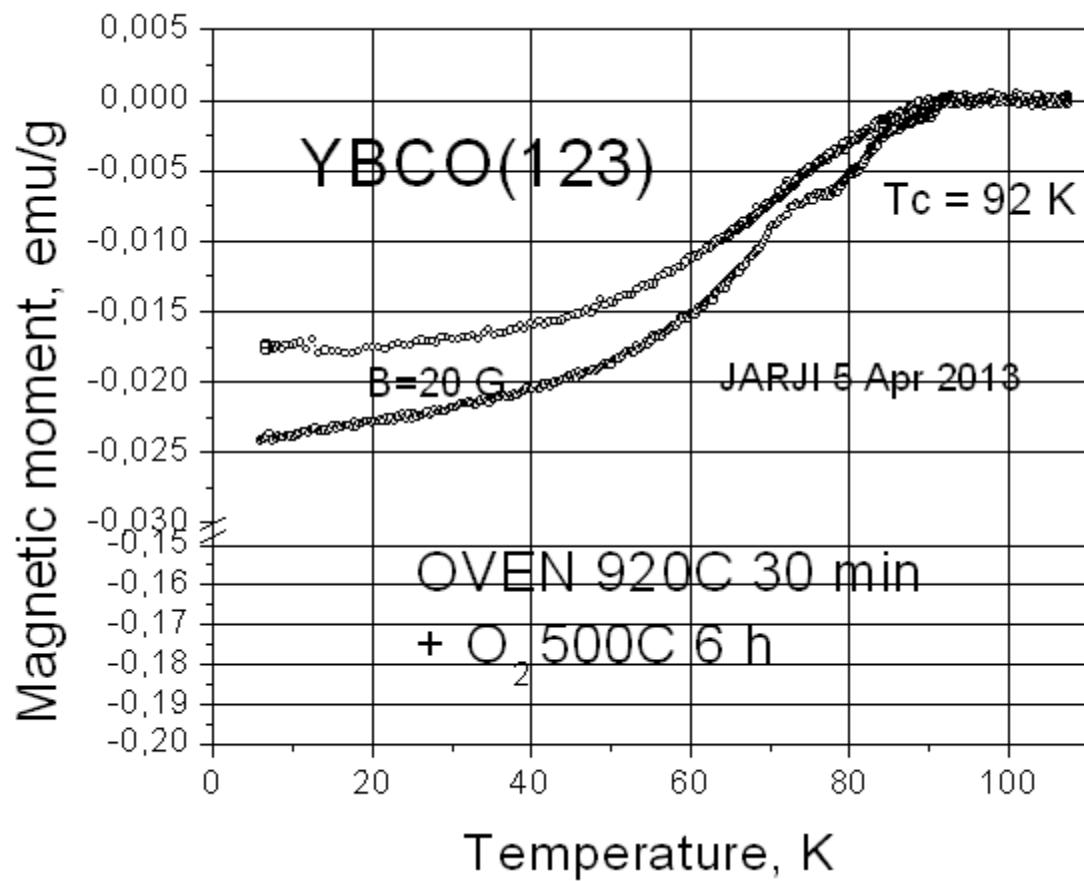
ქვემოთ მოყვანილია მაგნიტური მომენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების გრაფიკები



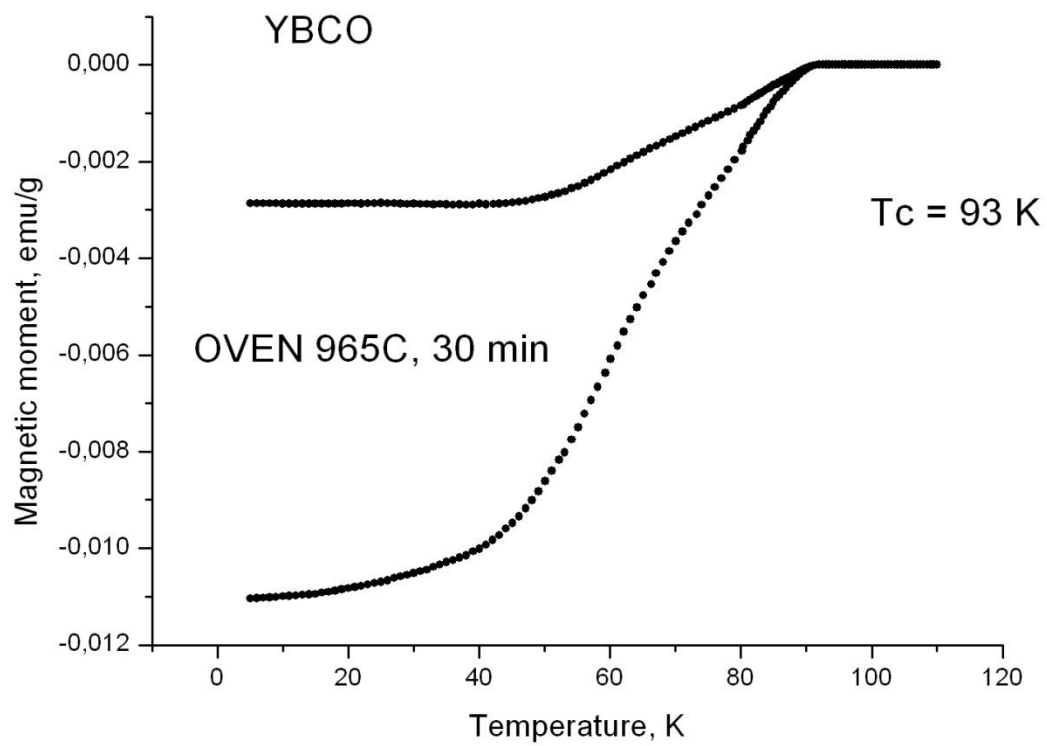
ნახ.1.4 ნიმუში გამოწვარი 960° C, 30 წთ-ს განმავლობაში +O₂ 500°C-ზე, მსო-ის განმავლობაში
ზეგამტარი ფაზით 99,8%



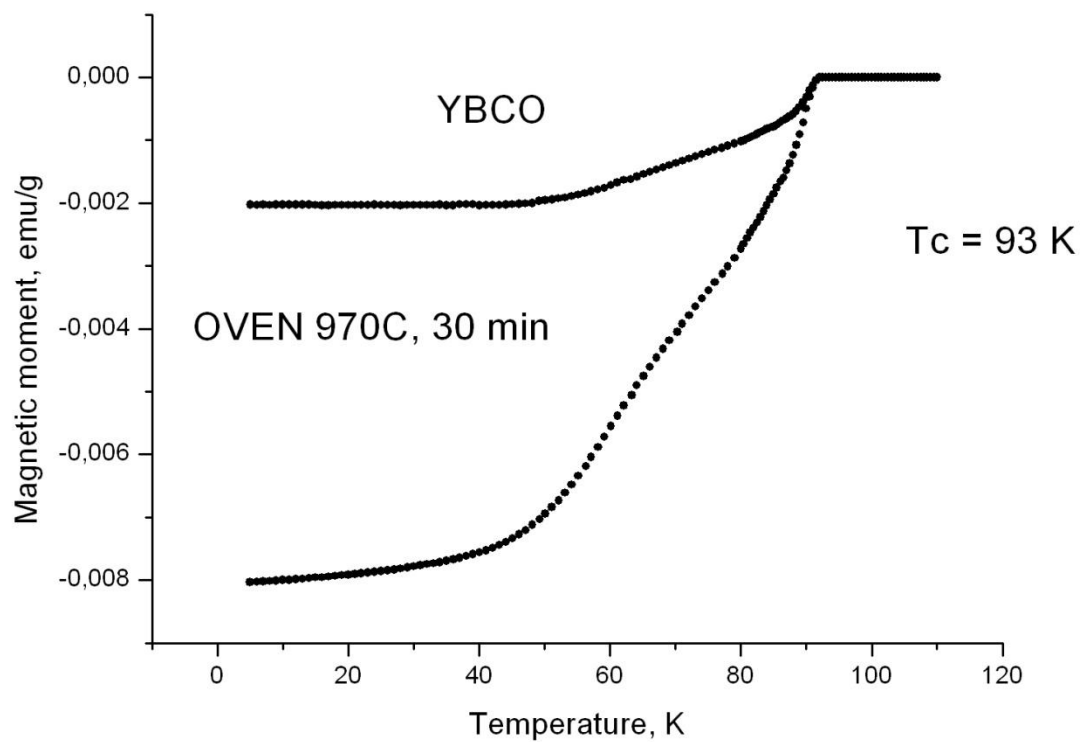
ნახ2. ნიმუში გამოძწვარი 940°C, 30 წთ-ს განმავლობაში + O_2 500°C-ზე, 6 სთ-ის განმავლობაში
ზეგამტარი ფაზით 42.5%



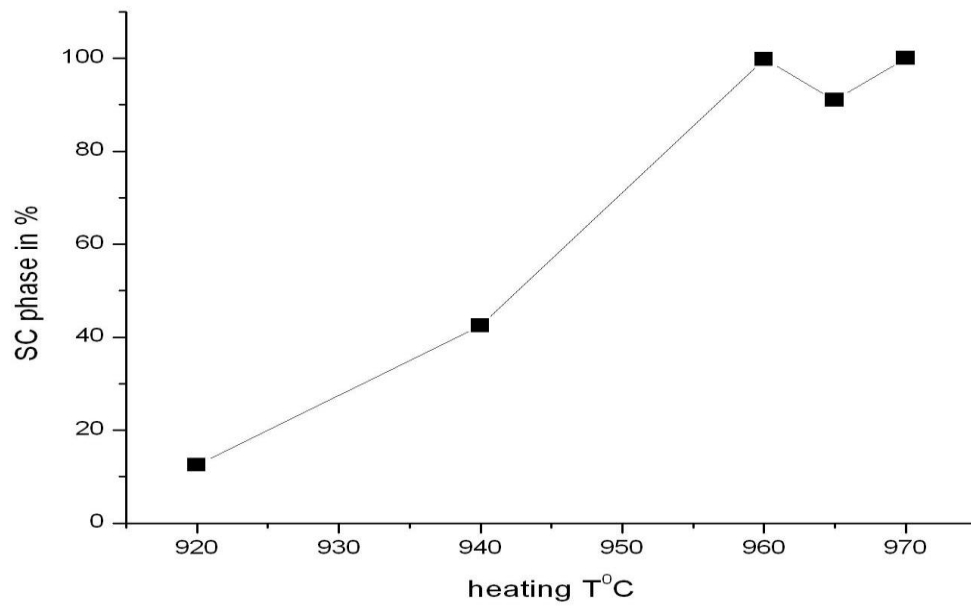
ნახვ. ნიმუში გამომწვარი 920°C, 30წთ-ის განმავლობაში + O_2 500°C-ზე, 6სთ-ის განმავლობაში
 ზეგამტარი ფაზით 12.5%



ნახ.4. ნიმუში გამომწვარი 965°C, 30წთ-ის განმავლობაში + O₂ 500°C-ზე, ისტ-ის განმავლობაში
ზეგამტარი ფაზით 91%



ნახ5.ნიმუში გამოძწვარი 970°C,30წთ-ის განმავლობაში+O₂ 500°C-ზე,6სთ-ის განმავლობაში
ზეგამტარი ფაზით 100%

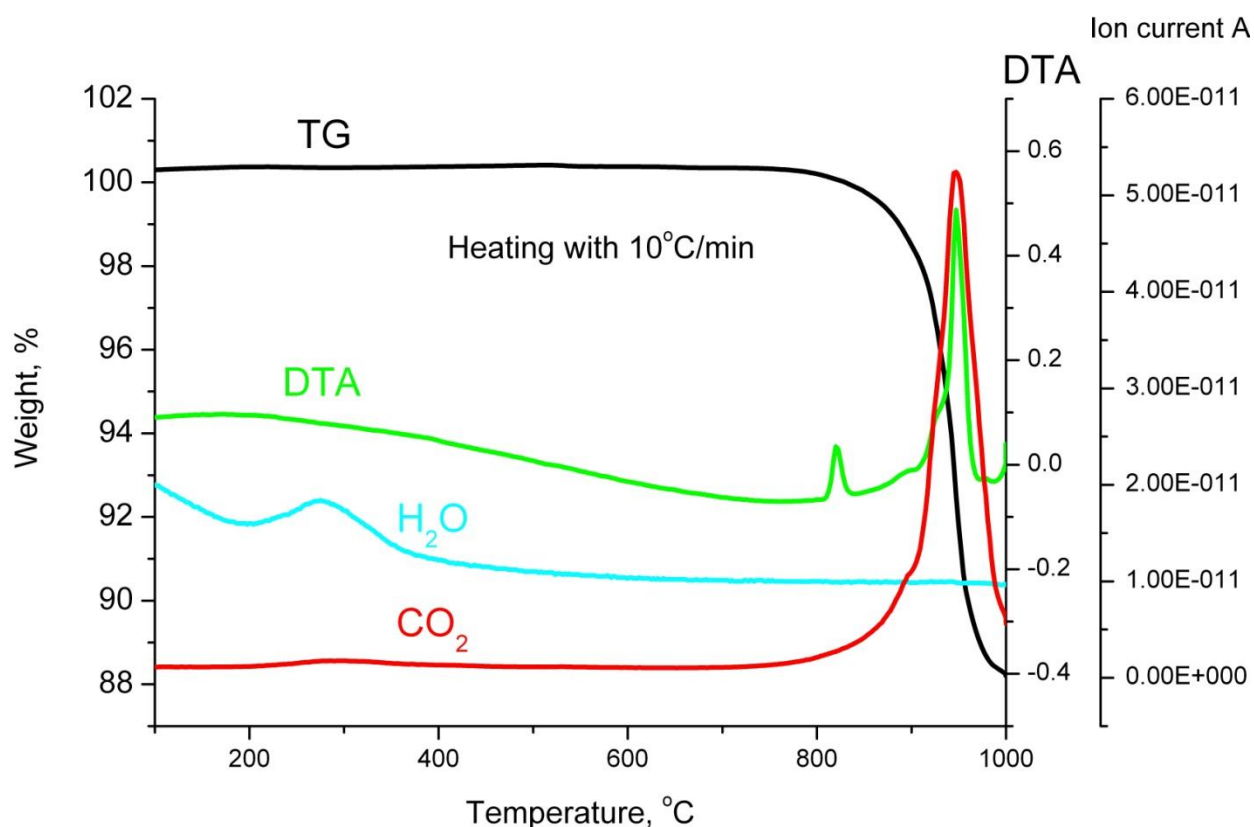


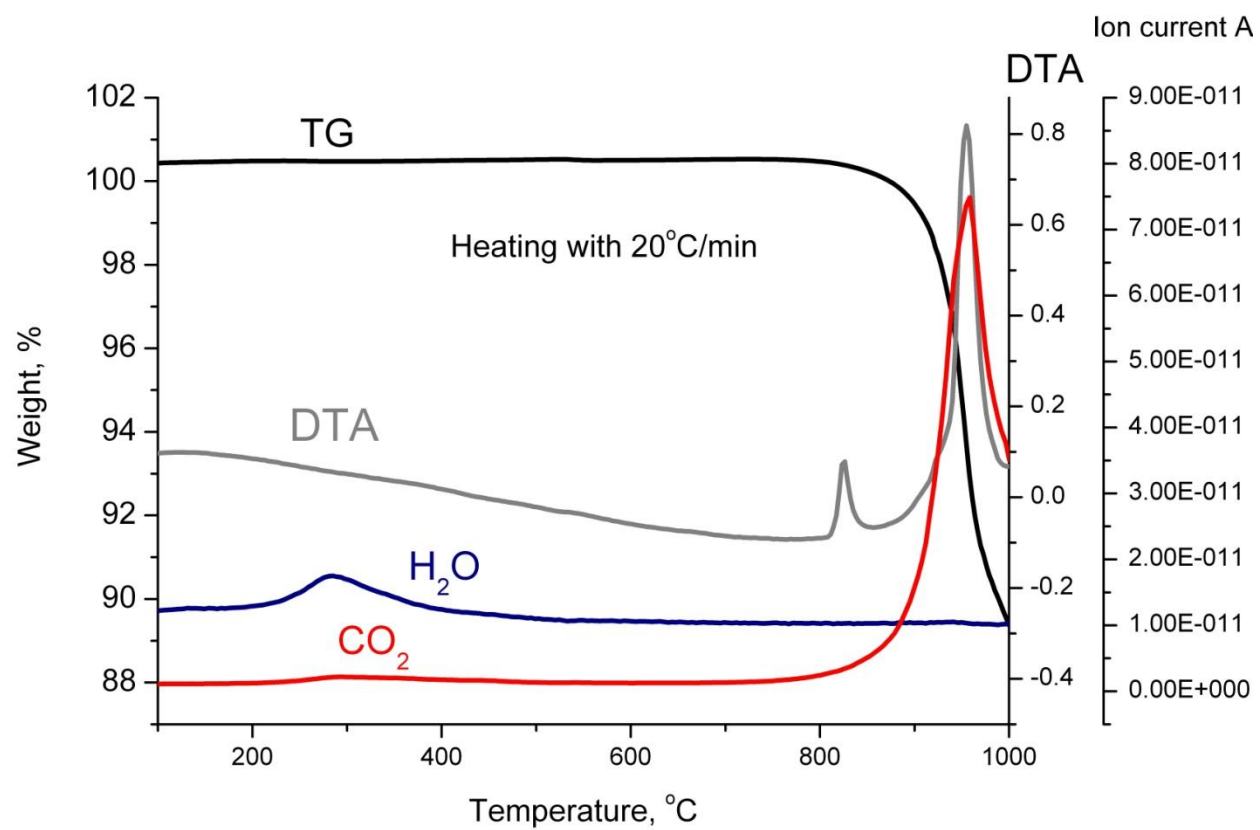
გრაფიკი, რომელიც აღწერს პროცენტებში გამოსახული მოცულობითი ზეგამტარული ფაზის დამოკიდებულებას, გამოწვის ტემპერატურაზე

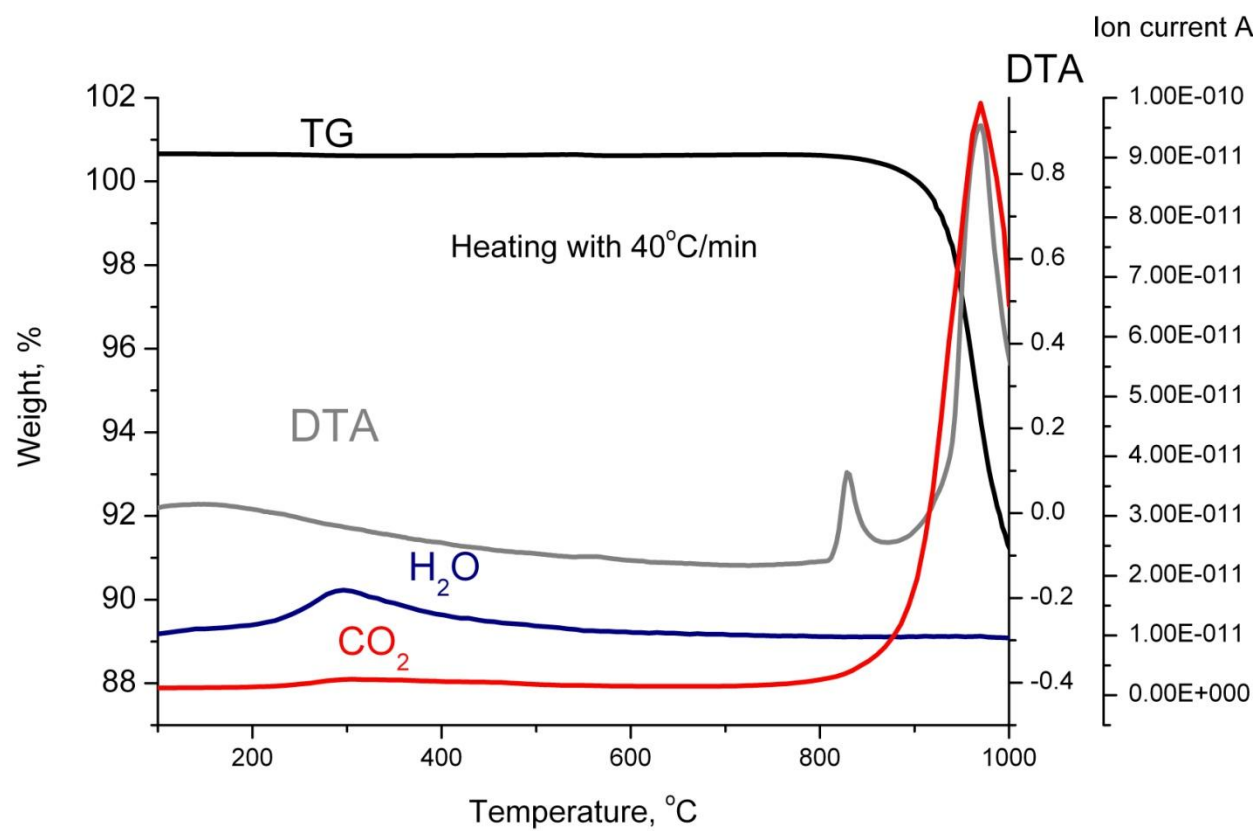
YBCO-ს ნიმუშების სინთეზი შევისწავლეთ თერმოგრავიმეტრიული ანალიზის(TGA) მეთოდით რომელიც შესაძლებლობას იძლევა გაიზომოს ნიმუშების ფიზიკური და ქიმიური თვისებების ცვლილება როგორც ტემპერატურის ზრდის ფუნქცია(მუდმივი გათბობის ბიჯით).ასევე TGA მეთოდმა შეიძლება მოგვცეს მნიშვნელოვანი ინფორმაცია მეორე გვარის ფაზურ გადასვლასთან დაკავშირებით და სხვ.

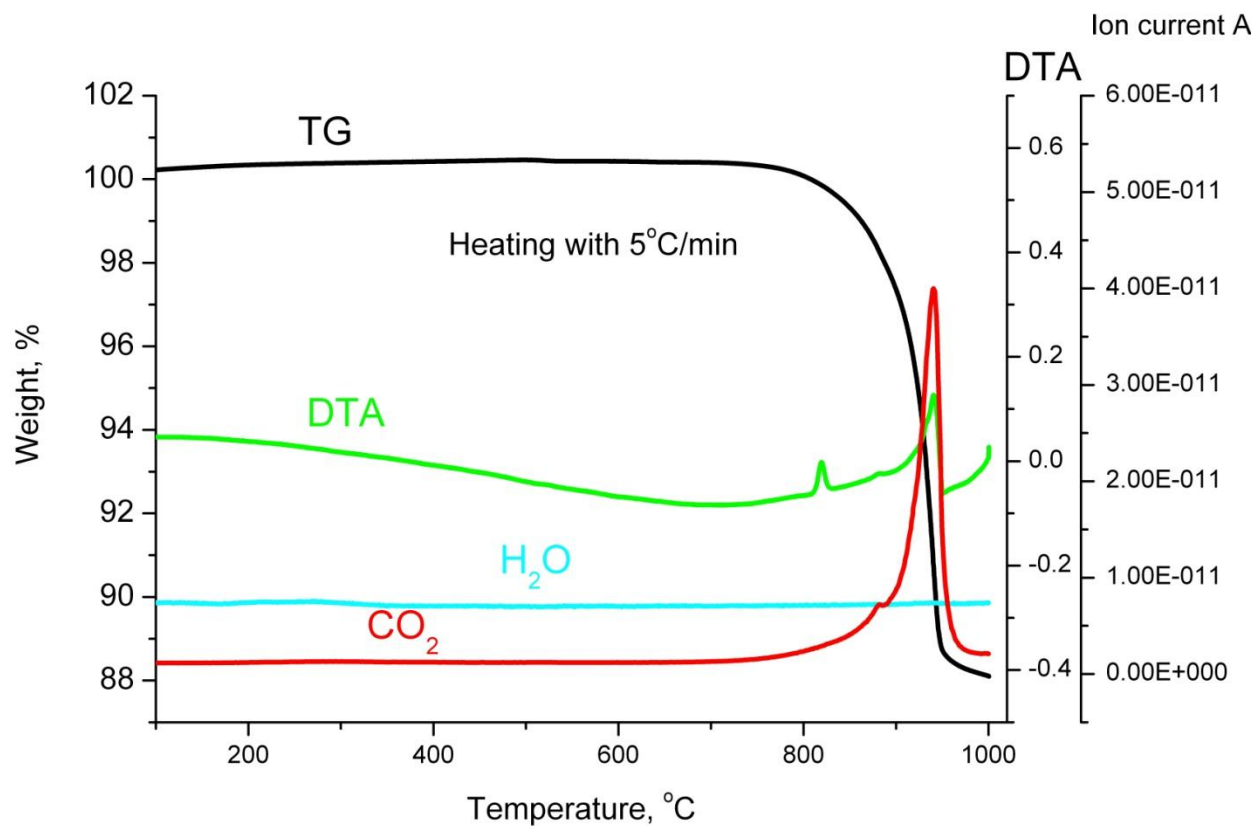
TGA მეთოდით საშუალება გვქონდა დაგვედგინა YBCO-ს ნიმუშების სინთეზის დრო და მისი სინთეზის ტემპერატურა.გამომდინარე იქიდან ,რომ სინთეზის დროს ხდება CO_2 -ის გამოყოფა რომელსაც აღრიცხავს TGA აპარატი,შესაბამისად მცირდება ნიმუშების მასა %-ში.

ქვემოთა გრაფიკებზე წარმოდგენილია სხვადასხვა გათბობის ბიჯით($5^\circ\text{C}/\text{წთ}$, $10^\circ\text{C}/\text{წთ}$, $20^\circ\text{C}/\text{წთ}$ და $40^\circ\text{C}/\text{წთ}$) მიღებული TGA სურათები:



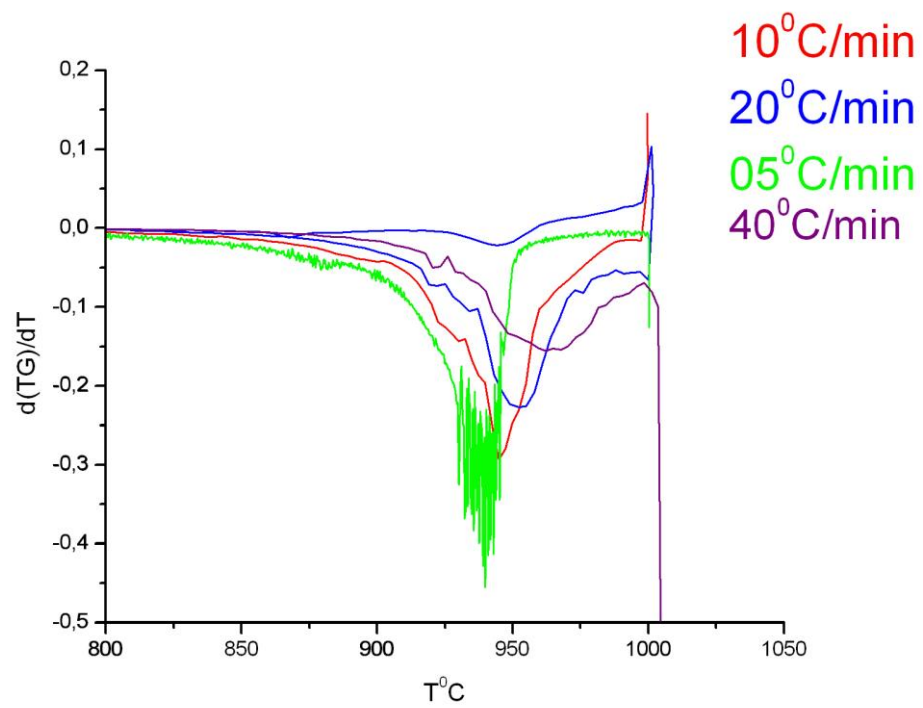






TGA ექსპერიმენტული მონაცემების დამუშავებისა და გაანალიზების შედეგად ავაგეთ გრაფიკი რომელიც წარმოადგენს ნიმუშების მასის ცვლილების წარმოებულს

ტემპერატურით $\{d(TG)/dT\}$, როგორც ტემპერატურის $\{T\}$ ფუნქციას



დასკვნა

ზემოთ მოყვანილ შედეგებზე დაყრდნობით შესაძლებელია იმის მტკიცება რომ მიღწეულ იქნა ზეგამტარი YBCO-ს სწრაფი სინთეზი მყარსხეულოვანი რეაქციის მეთოდით

- ☐ დავადგინეთ მისი ზეგამტარული და მინარევული ფაზა როგორც მისი გამოწვის ტემპერატურის ფუნქცია
- ☐ მიღებული შედეგები გვიჩვენებს რომ სწრაფი(30წთ) გამოწვის ყველაზე ოპტიმალური ტემპერატურაა 970 გრადუსი C
- ☐ პროცესის დახვეწის საშუალებით შესაძლებელია ბევრად უკეთესი ხარისხის ნიმუშების მიღება

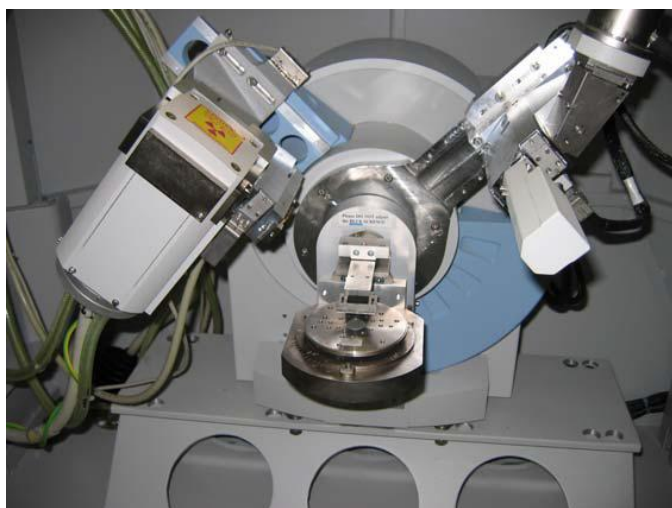
გამოყენებული ექსპერიმენტული მეთოდები

რენტგენო სტრუქტურული დიფრაქციის დანადგარის (XRD)

აღწერა და მისი მუშაობის პრინციპი

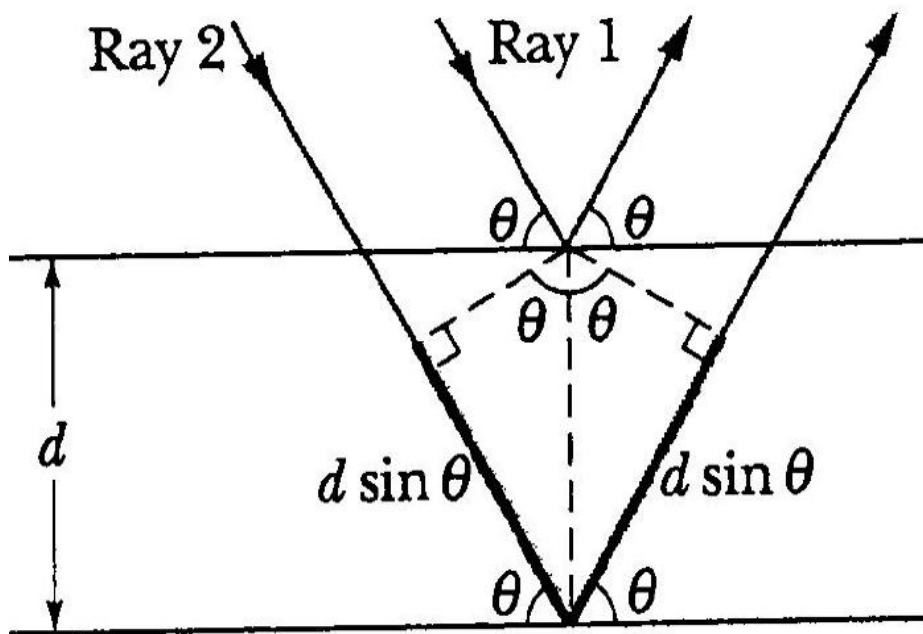
რენტგენოსტრუქტურული დიფრაქციის დანადგარი შეიცავს შემდეგ კომპონენტებს:

1. რენტგენის სხივების წყარო ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) რომელსაც აცივებს წყლის ძლიერი გაცივების სისტემა.
2. ნიმუშების დასადები
3. დეტექტორი



სურ. 6 რენტგენოსტრუქტურული დიფრაქციის დანადგარი (XRD)

რენტგენო სტრუქტურული დიფრაქციის დანადგარის მუშაობის პრინციპი დაფუძნებულია ბრეგის კანონზე $2d\sin(\theta)=n\lambda$. სადაც: d არის მანძილი ატომურ კრისტალოგრაფიულ სიბრტყეებს შორის, n მოელი რიცხვია და λ რენტგენის გამოსხივების წყაროს ტალღის სიგრძე. სურათი 9 მოცემულია რენტგენის სხივების ინტერფერენციის სქემა.



სურ.7რენტგენის სხივების ინტერფერენციის სქემა

CRYOGENIC Ltd ფორმის ვიბრაციული მაგნიტომეტრის
პრინციპი

აღწერა და მისი მუშაობის

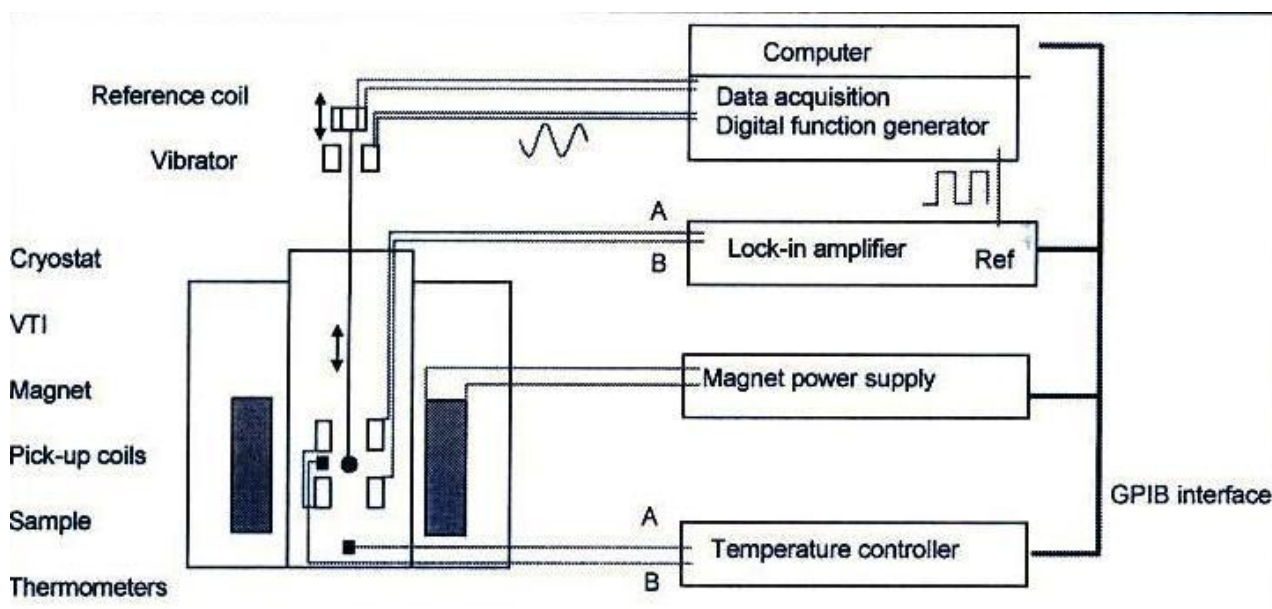
მაგნიტური გაზომვები ჩვენ ჩავატარეთ CRYOGENIC Ltd ფორმის ვიბრაციულ მაგნიტომეტრზე, რომელიც მუშაობს 2-300 K ტემპერატურულ ინტერვალში და მაგნიტურ ველებში 5T-მდე.



ნახ.7 ვიბრაციული მაგნიტომეტრი

ვიბრაციული მაგნიტომეტრი შეიცავს შემდეგ კომპონენტებს :

1. ზეგამტარული მაგნიტი 5 ტესლამდე მაგნიტური ველით.
2. კრიოსტატი
3. ინდუქციური კოჭა
4. თერმომეტრი



ნახ.8 ვიბრაციული მაგნიტომეტრის სქემატური დიაგრამა

ვიზრაციული მაგნიტომეტრის მუშაობა დაფუძნებულია ფარადეის კანონზე, რომლის თანახმადაც გამტარში ინდუცირდება ე.მ.ძ დროში ცვლადი მაგნიტური ნაკადის მიერ:

$$|\mathcal{E}| = \left| \frac{d\Phi_B}{dt} \right| ,$$

ვიზრაციულ მაგნიტომეტრში ნიმუში რომელიც მაგნიტდება ერთგვაროვან მაგნიტურ ველში, ირხევა სინუსოიდალურად მცირე ფიქსირებული ამპლიტუდით მის ახლოს დამაგრებული კოჭას მიმართ. მაგნიტური ნაკადის ცვლილება კოჭაში იწვევს ემპ გაჩენას. კოჭაში ინდუცირებული ძაბვა პროპორციულია ნიმუშის მაგნიტური მომენტის. ჩვენ ამოცანას წარმოადგენდა ნიმუშის მაგნიტური მომენტის გაზომვა . როგორც ცნობილია ზეგამტარი წარმოადგენს იდეალურ დიამაგნეტიკს . თუ ნიმუში ზაგამტარია მაშინ კრიტიკულ ტემპერატურაზე ქვევით ვხედავთ დიამაგნიტურ გადასვლას, ე.ი დამაგნიტების სიდიდე ხდება უარყოფითი .

გამოყენებული ლიტერატურა

1. ალექსანდრე შენგელაია, სალექციო კურსი მასალათმცოდნეობაში
2. A.C. Rose, E.H. Rhoderik, Introduction to superconductivity
3. R. Baquero, Brief Introduction to Superconductivity
4. L C Pathak and S K Mishra *Supercond. Sci. Technol* 2005 **18** R67–R89
5. A.Agostino, P.Benzi et al *Supercond. Sci. Technol.* 2004 **17** 685–688
6. V.M.Ievlev et al *Inorganic materials* 2008 **44** 705-712
7. J.C.Hor et al *Nature Matter* 2008 **7** 62
8. Z.V.Dzibuti et al *Tech.Phys.Lett* 1997 **23** 746-747
9. S.A. Avsarkisov, Z.V.Jibuti et al *Tech.Phys.Lett* 2006 **32** 259-261
10. Z.V.Jibuti et al *Tech.Phys.Lett* 2008 **53** 808
11. D.Daraselia, D.Japaridze, Z.Jibuti, A.Shengelaia *Bull.Georg.Acad.Sci* vol.5 No1 pp.116-118
12. Wikipedia.org

13.