

**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη των φυσικών και  
κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων, τριαδικών και τετραδικών  
υπεραγώγιμων υλικών υψηλής θερμοκρασίας**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**του**

**Εγγονόπουλου-Παπαδόπουλου Βασίλειου  
Μεταπτυχιακού Φυσικού του ΠΜΣ Φυσικής Υλικών**

**που υποβλήθηκε στο Τμήμα Φυσικής  
της Σχολής Θετικών Επιστημών  
του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης**

**Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Αναγνώστης Χ. Στεργίου**

**Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2007**



*Αφιερώνεται στην μνήμη  
του πατέρα μου  
Γεώργιου*



# ***ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ***

---

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φυσικής, του Τομέα Εφαρμογών Φυσικής και Περιβάλλοντος, του Τμήματος Φυσικής, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) και ολοκληρώθηκε με την ανιδιοτελή και αμέριστη βοήθεια αξιόλογων δασκάλων-ερευνητών στα πλαίσια του ΠΜΣ Φυσικής Υλικών.

Από την θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά :

Τον επιβλέποντα της διατριβής μου, **Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αναγνώστη Στεργίου**, του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για την αμέριστη εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναλαμβάνοντας την επίβλεψη της διατριβής μου, που αναφέρεται σε ένα τομέα σύγχρονο, ευρύ σε εφαρμογές και απαιτητικό σε γνώσεις. Για την πρόσβαση που εξασφάλισε σε μένα σε όλες τις διατάξεις του «Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Φυσικής», αλλά και σε άλλα Εργαστήρια εντός του Α.Π.Θ. και εκτός. Επίσης για την διαρκή και ακάματη καθοδήγησή του τα τελευταία 7 χρόνια. Για την προσφορά της γνώσης του, σχετικά με τον χαρακτηρισμό των υλικών με Περίθλαση Ακτίνων Χ. Για την συνεχή και αδιάκοπη συνεργασία σε κάθε σχετικό με την διατριβή μου θέμα, και ειδικά για την ηθική συμπαράσταση του. Αναμφίβολα, οι γνώσεις του σε μοντέρνα θέματα σύνθεσης και μελέτης νέων υλικών, σε πειραματικό και θεωρητικό επίπεδο, με βοήθησαν να εφαρμόσω στα δικά μου υλικά νέες διατάξεις για την παρασκευή και μελέτη τους. Πρέπει ακόμη να επισημάνω ότι στην εκπόνηση της διατριβής μου, αποφασιστική ήταν η συμβολή των ειδικών προγραμμάτων H/Y, που ο ίδιος συνέγραψε, για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη της δομής των κρυσταλλικών σωμάτων, με μεθόδους περίθλασης κόνεως. Τέλος τον ευχαριστώ θερμά για την αποτελεσματική του βοήθεια στην διαμόρφωση της ύλης και την συγγραφή της διατριβής μου.

Τον **Καθηγητή κ. Στεργιούδη Γεώργιο**, του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για την βοήθεια που μου πρόσφερε, όποτε του την ζήτησα, για την συνεχή και αδιάκοπη συνεργασία του σε σχετικά με την διατριβή μου θέματα και τις συμβουλές του, που με βοήθησαν στην τελική διαμόρφωση του τελικού κειμένου της διατριβής.

Τον **Επίκουρο Καθηγητή κ. Μποζόπουλο Αναστάσιο**, του Τμήματος (Α.Π.Θ.), για την αμέριστη βοήθεια σε θέματα σχετικά με τεχνικές μέτρησης υλικών και την βοήθειά του σε θέματα σχετικά με την διδακτορική μου διατριβή.

Τον **Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βουτσά Γεώργιο**, του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για το συνεχές ενδιαφέρον του και την παροχή μεγάλου μέρους γνώσεων σε νέα κρυσταλλογραφικά προγράμματα, σε τεχνικές παρουσίασης δομών με την βοήθεια H/Y καθώς και για τις υποδείξεις του που σχετίζονταν με την εξέλιξη της διδακτορικής μου διατριβής.

Τον **Καθηγητή κ. Καρακώστα Θεόδωρο** του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για το αδιάλειπτο ενδιαφέρον του και την υποστήριξή του, τόσο κατά την διάρκεια των σπουδών μου στο Μεταπτυχιακό Τμήμα Φυσικής Υλικών (Π.Μ.Σ. Φυσικής και Τεχνολογίας Υλικών), του οποίου είμαι απόφοιτος (1998-2000), όσο και κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής. Για τις συμβουλές του στο πεδίο της έρευνας, και για τη

διασφάλιση δυνατότητας χρήσης όλων των διατάξεων του Τομέα Φυσικής της Στερεάς Κατάστασης.

Τον **Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λιτσαρδάκη Γεώργιο** του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ (Α.Π.Θ.), για την δυνατότητα πρόσβασής μου στα Εργαστήρια Ηλεκτροτεχνικών Υλικών και στο περιθλασίμετρο δύο κύκλων 'Seifert 410', όπου πραγματοποιήθηκε μέρος των μετρήσεων δειγμάτων μου της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Την **Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Παυλίδου Ελένη** του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για την βοήθειά της στη λήψη και μελέτη των φωτογραφιών με τεχνικές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και για τις γόνιμες συζητήσεις μου κατά την διάρκεια του διδακτορικού μου.

Τους **Αναπληρωτές Καθηγητές κ. Σ. Κόκκου, Κ. Καβούνη, Π. Χρηστίδη** του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για το διαρκές ενδιαφέρον και την υποστήριξη τους κατά την διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Τον **Επίκουρο Καθηγητή κ. Αγγελακέρη Μαυροειδή** του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για τη βοήθειά του σε θέματα μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες των υλικών του διδακτορικού μου.

Τον **Επίκουρο Καθηγητή κ. Πατσαλά Παναγιώτη** του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που με βοήθησε σε κάποιες μετρήσεις XRD, κατά τη διάρκεια του Μεταπτυχιακού Τμήματος 'Φυσικής των Υλικών'.

Τον **Δρ. κ. Ευάγγελο Παπαιωάννου, απόφοιτο του Μεταπτυχιακού Φυσικής Υλικών**, του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για την πολύτιμη ηθική συμπαράστασή του.

Τέλος, τον **Δρ. κ. Βουρλιά Γεώργιο (ΙΔΑΧ) και απόφοιτο του Μεταπτυχιακού Φυσικής Υλικών**, του Τμήματος Φυσικής (Α.Π.Θ.), για την όλη συνεργασία του κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής.

Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2007



## Περίληψη

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή με θέμα 'Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη των φυσικών και κρυσταλλογραφικών ιδιοτήτων τριαδικών και τετραδικών υπεραγώγιμων υλικών υψηλής θερμοκρασίας', πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φυσικής, του Τομέα Εφαρμογών Φυσικής και Περιβάλλοντος, του Τμήματος Φυσικής (ΑΠΘ), στα πλαίσια του ΠΜΣ Φυσικής Υλικών:

Η παραγωγή υπεραγώγιμων υλικών γίνεται συνήθως σε τρία στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει τη σύνθεση των μιγμάτων από τα συστατικά που επιθυμούμε. Το δεύτερο το ψήσιμο του μίγματος, σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες (850°-900°C), οπότε λαμβάνονται τα προϊόντα στην τελική τους μορφή και το τρίτο περιλαμβάνει την μελέτη των προϊόντων με ακτίνες X, SEM, TEM, SQUID κλπ.

Τα αρχικά συστατικά των μιγμάτων μπορεί να είναι οξείδια, άλατα ή ακόμη και καθαρά στοιχεία. Η θέρμανση των μιγμάτων γίνεται συνήθως σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, ή ατμόσφαιρα οξυγόνου, μέσα σε κοινό φούρνο (classical method), όπου γίνεται και η πυροσυσσωμάτωση (sintering method). Πχ για την παρασκευή ενώσεων του συστήματος Bi-Sr-CaCu-O ετοιμάστηκαν μίγματα Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO υπό τις απαιτούμενες αναλογίες και θερμάνθηκαν σταδιακά στους 850 °C, 855 °C, 860 °C και 865°C επί ορισμένο χρόνο, σε ελεύθερη ατμόσφαιρα. Η ψύξη που ακολουθεί γίνεται σταδιακά μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Στην παρούσα εργασία, εκτός από την κλασσική μέθοδο εφαρμόσαμε και τη μέθοδο παρασκευής με φούρνο μικροκυμάτων. Η μέθοδος αποδείχτηκε πολύ πρωτοποριακή και τα προϊόντα που προέκυψαν ήταν κεραμικά, καθαρά, ομογενοποιημένα και λεπτόκοκκα. Το σημαντικό της μεθόδου αυτής οφείλεται κυρίως στην εξαιρετική ποιότητα και στην ταχύτητα της δημιουργίας νέων υλικών, αντίθετα με τις κλασσικές μεθόδους που είναι χρονοβόρες. Η υπεροχή της μεθόδου επαληθεύθηκε με δείγματα ίδιας χημικής σύστασης που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους.

Συνοπτικά παρασκευάστηκαν οι εξής γενικές σειρές υλικών:

1. Bi-Sr-Ca-Cu-O με μερική ή ολική υποκατάσταση των Bi ή Sr με Ba ή Pb.
2. Bi<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>-Sr-Ca-Cu-O όπου το R σπάνια γαία.
3. Bi<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (x=0.0, 0.2... ,1.0).
4. Bi<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (x=0.6, 0.7... ,1.0).
5. Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... ,1.0).
6. Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... ,1.0).
7. B<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... ,1.0).
8. Ba<sub>3-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... ,1.0).
9. Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (x=0.0, 0.1...,0.5).
10. Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> με αντικατάσταση των στοιχείων Ca, Sr από το στοιχείο Zn.
11. Bi-Cd-Ca-Cu-O με αντικατάσταση του στοιχείου Sr από το στοιχείο Cd.
12. Bi-Sr-Ca-Cu-O μελέτη των προϊόντων που προέκυψαν με θέρμανση και μικροκύματα.

Ο χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάσαμε έγινε με ταυτοποίηση διαγραμμμάτων σκόνης ακτίνων X. Προς τούτο χρησιμοποιήθηκαν τα προγράμματα 'PLOTPOW' και 'EVAWIN' (A. Stegiou) καθώς και η βάση δεδομένων PDF. Η μορφολογική μελέτη των υλικών



και η μελέτη του μεγέθους και της σύστασης των κόκκων τους έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης 'SEM'. Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των φάσεων που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό των υλικών έγινε με την βοήθεια της μεθόδου Rietveld (profile analysis-πρόγραμμα 'DBWSWIN', R. A. Young et al - A. Stergiou), με την οποία προέκυψαν οι ακριβείς τιμές των παραμέτρων της δομής των κρυσταλλικών φάσεων, αλλά και τα ακριβή ποσοστά τους στα μελετηθέντα υλικά. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των φάσεων ελήφθησαν από τη διεθνή βιβλιογραφία και κυρίως από τη βάση δεδομένων ICSD.

Βασικός μας στόχος ήταν παρασκευή μονοφασικών υπεραγωγίων υλικών. Στόχος που επιτεύχθηκε ολικά, ή μερικά, γιατί μαζί με τις υπεραγωγίμες φάσεις εμφανίστηκαν και κάποιες καινούριες ανεπιθύμητες φάσεις, ή αναλοιώτες κάποιες από τα αρχικές του μίγματος. Τούτο σημαίνει ότι τα συστατικά αυτά ή ήταν σε περίσσεια ή ανασυντέθηκαν. Σε κάθε περίπτωση, το είδος των συστατικών, οι περιεκτικότητές τους και οι συνθήκες θέρμανσης, ήταν οι κύριοι παράγοντες που συνετέλεσαν στην παραγωγή υπεραγωγίων ή μη υλικών, και ήταν τα κύρια σημεία στα οποία επικεντρώθηκε η έρευνά μας.

Η μελέτη της κρίσιμης θερμοκρασίας υπεραγωγιμότητας ( $T_c$ ) έγινε με μαγνητόμετρο SQUID στον 'ΔΗΜΟΚΡΙΤΟ' και στο 'Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης'.

Συνολικά, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι υπεραγωγίμες φάσεις:

$\text{Bi}_{1.82}\text{Sr}_{1.39}\text{Ca}_{2.91}\text{Cu}_{0.70}\text{O}_{7.63}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.864}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Bi}_{2.14}\text{Pb}_{0.19}\text{Sr}_{1.02}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_6$ ,  $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2}$ ,  $\text{Ba}_{0.17}\text{Sr}_{0.83}\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{BiCuO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.104}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . Οι κρίσιμες θερμοκρασίες των υπεραγωγίων αυτών υλικών κυμαίνονται μεταξύ 30K και 110K, οι δε τιμές τους, όπως αποδείχθηκε, εξαρτώνται από τη χημική σύσταση και την θερμοκρασία της παρασκευής τους.

## Abstract

The present Doctoral Thesis on the subject '*Composition, characterization and study of the physical and crystallographic properties of HTS materials*', was realized in Applied Physics Laboratory of Physics Department (AUTH), in the framework of postgraduate course in the "Materials Physics and Technology" (MPT):

The production of superconducting materials becomes usually in three stages. The first one includes the composition of mixtures from the powdered components that we wish. The second includes the heating of mixtures, in relatively high temperatures (850°-900°C), when are received the products in their final form and the third includes the study of products with XRD, SEM, TEM, SQUID techniques etc.

The initial components of mixtures can be oxides, salts, or pour elements. The heating of mixtures becomes usually in free atmosphere, or in oxygen atmosphere, into a classical oven (classical method), where also becomes their sintering (sintering method). For example, for the system Bi-Sr-CaCu-O a mixture of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO, with the required proportions were prepared and were heated progressively in free atmosphere in the 850°C, 855°C, 860°C and 865°C, for a time,. After these the refrigeration becomes progressively up to the room temperature.

In the present work, apart from the classic method, we applied also the fusion method by a microwave oven. The method was proved very pioneering and the products that resulted were pour ceramics, with good homogeneity and small grains. The important of this method is owed mainly in the exceptional quality and in the speed of the creation of new materials, on contrary to the classic methods that are time-consuming. The supremacy of method was verified with some samples of same chemical constitution that were prepared with the two methods.

In brief, the following general groups of materials were prepared:

1. Bi-Sr-Ca - Cu - with partial or total substitution of Bi or Sr by Ba or Pb.
2. Bi<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>-Sr-Ca-Cu-O where R is a rare earth.
3. Bi<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (x=0.0, 0.2... , 1.0).
4. Bi<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (x=0.6, 0.7... , 1.0).
5. Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... , 1.0).
13. Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... , 1.0).
14. B<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... , 1.0).
15. Ba<sub>3-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub> (x=0.0, 0.2... , 1.0).
16. Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (x=0.0, 0.1... , 0.5).
10. Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> with replacement of elements Ca, or Sr, by the element Zn.
11. Bi-Cd-Ca-Cu-O with replacement of element Sr by the element Cd.
12. Bi-Sr-Ca-Cu-O study of products that resulted by heating and microwave oven.

The characterization of materials that we prepared became with identification of XRD diagrams. Moreover the programs 'PLOTPOW' and 'EVAVIN' (A. Stegiou) as well as the data base PDF were used. The morphological study of materials and the size as well as the constitution of their grains became by Scanning Electron Microscopy 'SEM'. The study of the of phase crystal structures, resulted from the characterization of materials, became with the help of Rietveld method (profile analysis-program 'DBSWIN', R.A. Young et al - A. Stegiou). With

this method, the precise parameters of crystalline phases and also their percentages in the studied materials were resulted. The initial parameters of phases were taken from the international bibliography and mainly from ICSD data base.

Our basal object was the creation of single phase superconductors. Object that achieved totally, or partially, because together with the phases of superconductors were presented also some new undesirable phases or unchanged initial phases. This means that these components were in excess, or recomposed. In every case, the type of components, their percentages and the heating conditions, were the main factors that conducted in the production of superconducting materials or not. They were the main points in which was focused our research.

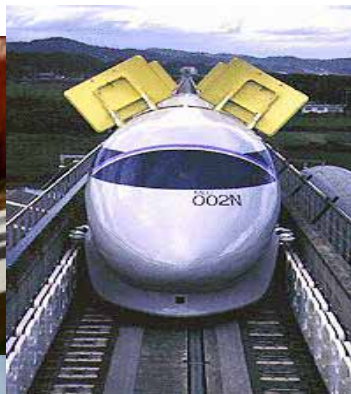
The study of critical temperature of superconductivity ( $T_c$ ) became with magnetometer SQUID in '[DEMOCRITUS]' and in 'Democritus University of Thrace'.

Totally, the superconducting phases:  $\text{Bi}_{1.82}\text{Sr}_{1.39}\text{Ca}_{2.91}\text{Cu}_{0.70}\text{O}_{7.63}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.864}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Bi}_{2.14}\text{Pb}_{0.19}\text{Sr}_{1.02}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_6$ ,  $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2}$ ,  $\text{Ba}_{0.17}\text{Sr}_{0.83}\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{BiCuO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.104}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  were prepared and studied. The critical temperatures of these superconductors oscillate between 30[K] and 110[K], and their values, as it was proved, they depend from the chemical constitution and their temperature production.

*Nature always has  
surprises in store for us  
(Feynman)*

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ





# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο της Υπεραγωγιμότητας παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στον Υδράργυρο (Hg) από τον Kamerlingh Onnes [1.1] στο Leiden της Ολλανδίας, το 1911, τρία χρόνια μετά την υγροποίηση του στοιχείου ηλίου (He) από τον ίδιο.

Υπεραγωγός είναι το υλικό που παρουσιάζει δύο βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες:

- α) Εξαφάνιση της ηλεκτρικής αντίστασης κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  και
- β) Απομάκρυνση της μαγνητικής ροής κάτω από ένα κρίσιμο πεδίο  $H_c$ . Αυτό ανακαλύφθηκε από τους Meissner και Ochsenfeld το 1933 [1.2] και είναι γνωστό ως φαινόμενο Meissner.

Σύμφωνα με το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας η ηλεκτρική ειδική αντίσταση πολλών μετάλλων και κραμάτων πέφτει ξαφνικά στο μηδέν, όταν το δείγμα ψύχεται σε μια αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, μια θερμοκρασία που είναι συχνά της περιοχής του υγρού ηλίου. Στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  το δείγμα περνά από μια κατάσταση κανονικής ηλεκτρικής ειδικής αντιστάσεως στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Για την ερμηνεία του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας διατυπώθηκαν διάφορες θεωρίες όπως π.χ. η θεωρία των χαλαρά συνδεδεμένων ζευγών ηλεκτρονίων από τους Bardeen, Cooper και Scieffer (BCS) [1.3].

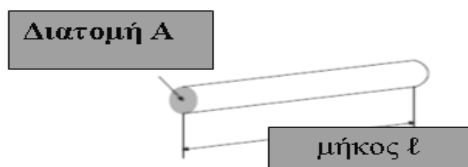
## 1. Γενικά

### 1.1 Αντίσταση, Ειδική Αντίσταση και Αγωγιμότητα

Αν στα άκρα ενός σύρματος από χαλκό και ενός από ξύλο τοποθετήσουμε μία διαφορά δυναμικού  $V$ , τα ρεύματα που θα διέλθουν από τα υλικά είναι διαφορετικά μεταξύ τους και αυτό οφείλεται στο χαρακτηριστικό γνώρισμα του αγωγού που λέγεται αντίσταση. Η αντίσταση του κάθε ενός υλικού μετριέται από τον λόγο  $R = V / I$  (1) αφού μετρήσουμε την συνεχή τάση  $V$  στα άκρα του κάθε ενός υλικού και την ένταση του συνεχούς ρεύματος. Όταν η τάση  $V$  είναι σε Volts (V), το ρεύμα  $I$  σε Amperes (A) τότε η αντίσταση  $R$  σε Ohms ( $\Omega$ ) ( $1 \Omega = 1V / 1 A$ ). Σε κάθε αγωγό που έχει διατομή  $S$ , μήκος  $l$  και ειδική αντίσταση  $\rho$ , αντιστοιχεί αντίσταση  $R$  (σχήμα 1), σύμφωνα με τον τύπο:

$$R = \rho \cdot l \cdot S^{-1} \quad (2)$$

Όπου  $\rho$  είναι η ειδική αντίσταση του υλικού που χαρακτηρίζει το υλικό και μεταβάλλεται με την



Σχήμα 1.1. Αγωγός διατομής  $A$ , μήκους  $l$ , ειδικής αντίστασης  $\rho$  με αντίσταση  $R$

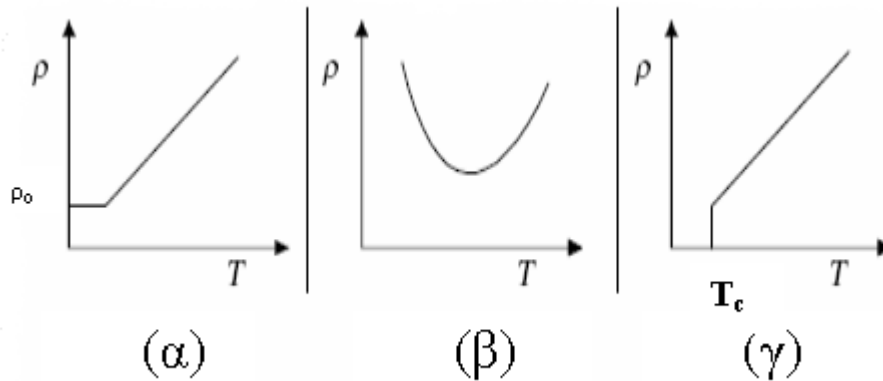
θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση:

$$\rho = \rho_0 [ 1 + \alpha \Delta\theta ] \quad (3)$$

όπου  $\rho_0$  είναι η ειδική αντίσταση στους  $0^\circ C$ .

Η ειδική αντίσταση  $\rho$  των υλικών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$ , για τις διάφορες

κατηγορίες υλικών παρουσιάζεται στο σχήμα 2. Έτσι έχουμε για μεταλλικό αγωγό το σχήμα 1.2<sup>α</sup>, για ημιαγωγό το σχήμα 1.2<sup>β</sup> και για υπεραγωγό το σχήμα 1.2<sup>γ</sup>).



*Σχήμα 1.2. Ειδική αντίσταση  $\rho$  σε α) μεταλλικούς αγωγούς, β) σε ημιαγωγούς, γ) σε υπεραγωγό, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία  $T$  ( $^{\circ}K$ )*

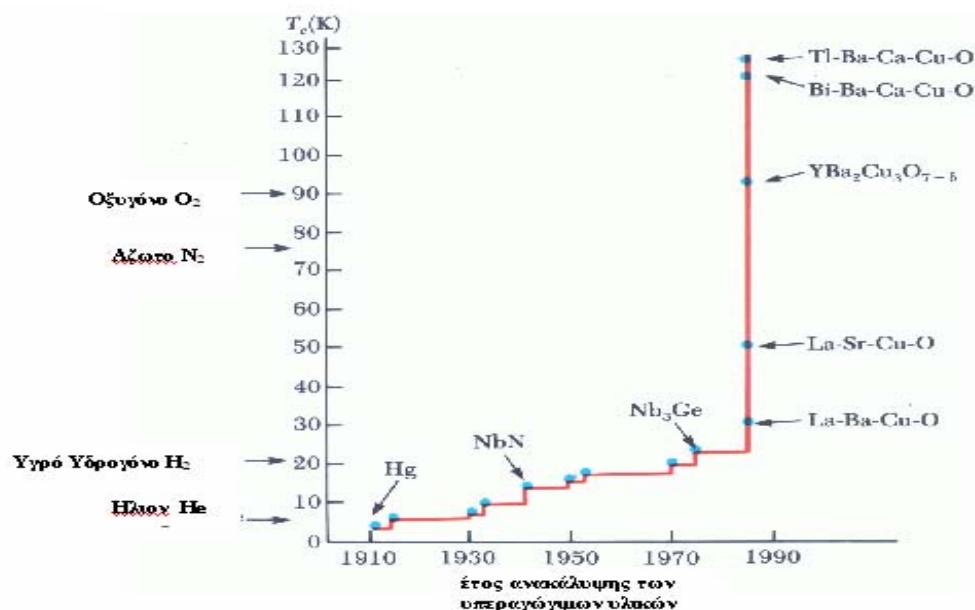
## 1.2 Ιστορική αναδρομή. Ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας

Το 1908 ο Ολλανδός Φυσικός Kamerlingh Onnes, στην πόλη Leiden της Ολλανδίας πέτυχε για πρώτη φορά να υγροποιήσει αέριο στοιχείο Ήλιο (He). Επιτυγχάνοντας με αυτό τον τρόπο σχεδόν το απόλυτο μηδέν της κλίμακας Kelvin (Κέλβιν). Σύμφωνα με την σχέση που συνδέει την απόλυτη θερμοκρασία με την θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου  $\theta$ , είναι:  $T = 273.16^{\circ} + \theta$ . Η μηδενική τιμή  $T = 0^{\circ}K$  (απόλυτο μηδέν), συμβαίνει όταν η θερμοκρασία  $\theta$  είναι  $-273.16^{\circ}C$ . Η υγροποίηση του He γίνεται στη θερμοκρασία των 4.15K. Ταυτόχρονα ο K. Onnes επιχείρησε να μετρήσει την ηλεκτρική συμπεριφορά των μετάλλων στις εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που πέτυχε να δημιουργήσει. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης των μετάλλων που είναι οι πολύ καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, όπως ο χαλκός (Cu), ο άργυρος (Ag), ο χρυσός (Au) αλλά και άλλοι μεταλλικοί αγωγοί, παρουσιάζουν ηλεκτρική αντίσταση  $\rho_0$  κοντά στο απόλυτο μηδέν (σχήμα 1.2α). Αντίθετα άλλα στοιχεία, όπως ο Υδράργυρος (Hg), το Νιόβιο (Nb), ο μόλυβδος (Pb) εμφανίζουν απότομη πτώση της ειδικής αντίστασης στη θερμοκρασία (R-T) στην θερμοκρασία των 4.2 $^{\circ}K$ , δηλ. κοντά στο απόλυτο μηδέν βαθμούς Kelvin,  $-269.16^{\circ}C$ .

**Το φαινόμενο αυτό κατά το οποίο τα υλικά εμφανίζουν μηδενική αντίσταση στο συνεχές ρεύμα (dc electric current) ονομάζεται υπεραγωγιμότητα (superconductivity), τα**



υλικά που το παρουσιάζουν ονομάζονται υπεραγώγιμα και η θερμοκρασία  $T_c$  στην οποία γίνεται η μετάβαση από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγώγιμης μετάβασης (critical temperature). Το υλικό που πρώτος ανακάλυψε ο K. Onnes παρουσίαζε σχεδόν μηδενική αντίσταση στην θερμοκρασία των 4.2K, ήταν ο υδράργυρος Hg, με χαρακτηριστική θερμοκρασία  $T_c$  των 4.2K. Το επόμενο στοιχείο που ανακάλυψε ότι έχει παρόμοια συμπεριφορά είναι το Νιόβιο (Nb), με χαρακτηριστική θερμοκρασία  $T_c$  των 9.5K.



**Σχήμα 1.3.** Το έτος ανακάλυψης (year) και η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ (K), διαφόρων υπεραγωγών. Στον κάθετο άξονα έχουμε τις θερμοκρασίες υγροποίησης των στοιχείων Ήλιο, Υδρογόνο και Άζωτο.

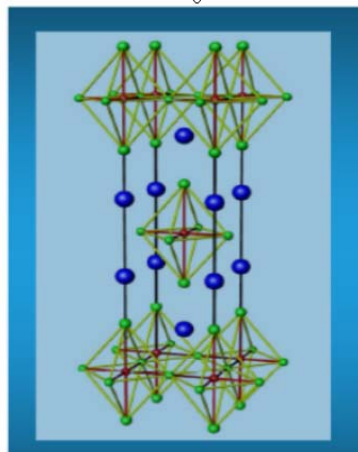
Από την πρώτη αυτή μελέτη και από τις υπόλοιπες, όπως οι μελέτες για την ελάττωση των

υπερευμάτων που ακολούθησαν τα χρόνια που μεσολάβησαν μέχρι σήμερα [1.4], φαίνεται ότι η υπεραγώγιμη ιδιότητα γίνεται εκμεταλλεύσιμη όταν είμαστε σε θερμοκρασίες μικρότερες της κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_c$ , δηλαδή  $T < T_c$  και φυσικά αυτό απαιτεί γεννήτριες που παράγουν ψύχος και ονομάζονται κρυογεννήτριες. Το κόστος αυτών των διατάξεων είναι υψηλό, ειδικά για τέτοιες θερμοκρασίες, αλλά ακόμη και στις ψηλότερες θερμοκρασίες τις οποίες σήμερα έχουμε επιτύχει την Παρασκευή νέων υλικών. Άραγε όμως μπορούμε να συντηρήσουμε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες λόγω του υψηλού κόστους τους; ή μήπως είναι ανέφικτη αυτή η απόπειρα; Πράγματι το υψηλό κόστος και η δυσκολία συντήρησης των χαμηλών θερμοκρασιών σε συσκευές που έχουν και κινούμενα μηχανικά μέρη, εμποδίζουν την παραγωγή και διάδοση

συσκευών. Παρά ταύτα, σε ορισμένες περιπτώσεις οι μεγάλες ανθρώπινες ανάγκες οδηγούν στην χρήση τέτοιων μηχανών όπως:

- 1) οι μαγνητικοί τομογράφοι για τις ιατρικές εφαρμογές και
- 2) ο μαγνητικός διαχωρισμός στις εφαρμογές καθαρισμού του περιβάλλοντος [1.5], [1.6], [1.7], [1.8].

Το γεγονός του υψηλού κόστους και της δυσκολίας στην συντήρηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας έφερε έξαρση του ερευνητικού ενδιαφέροντος με άμεσο αποτέλεσμα την σύνθεση νέων υλικών που επιτέλους είχαν υψηλές κρίσιμες θερμοκρασίες. Αυτό επιτεύχθηκε μόλις τον Ιανουάριο του 1986 έως τον Φεβρουάριο του 1987, με μετατόπιση της κρίσιμης θερμοκρασίας στο σύστημα La-Ba-Cu-O, από την θερμοκρασία 20.268°K (-423°F) του υγρού Υδρογόνου (H), στην θερμοκρασία υγροποίησης του υγρού Αζώτου (N) των 77°K στο σύστημα Y-Ba-Cu-O. Έτος σταθμός στην σύγχρονη ιστορία των υπεραγωγών είναι το 1986 με την



**Σχήμα 1.4.** Θερινό Σχολείο 11-22 Ιουλίου 2005, Μ. Πίσσας, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, με θέμα: Σύνθετα Οξειδία – Συνεισφορά στην επιστήμη και την τεχνολογία

ανακάλυψη των Υπεραγωγών Υψηλής Θερμοκρασίας (High Temperature Superconductors, HTS) από τους Bednorz και Muller [1.9], που έγινε στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης. Οι ερευνητές αυτό συνέθεσαν ένα οξείδιο με χημικό τύπο La-Ba-Cu-O και με κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c = 30^\circ\text{K}$ . Η βασική διαφορά της νέας αυτής τάξης υπεραγωγών σε σχέση με τους μέχρι τότε γνωστούς που είναι και γνωστοί ως Υπεραγωγοί Χαμηλής Θερμοκρασίας ή LTS (Low Temperature Superconductors), ήταν ότι οι Υπεραγωγοί Υψηλής Θερμοκρασίας που θα αναφέρονται και σύντομα ως HTS υπεραγωγοί, ήταν κεραμικοί και μάλιστα ανήκαν στην τάξη των περοβσκιτών (σχήμα 4). Μία επιπλέον διαφορά των δύο αυτών τάξεων των υπεραγωγών είναι το ότι οι LTS, είναι κυρίως μεταλλικές ή ημιμεταλλικές ενώσεις, ενώ οι HTS [1.10], είναι οξείδια και μάλιστα κεραμικές ενώσεις. Επίσης ανήκουν στην κατηγορία των υλικών που

λέγονται περοβσκίτες και παρουσιάζουν υπεραγωγιμότητα πάνω από τους 35K, ή 238°C. Οι ερευνητές που ανακάλυψαν την νέα γενιά των υπεραγωγών, βραβεύτηκαν με το βραβείο Nobel, το έτος 1987 για τις εξαιρετικής σημασίας εργασίες τους. Κατόπιν, οξειδία με υπεραγώγιμες ιδιότητες ανακαλύφθηκαν από τον Maeda [1.11] στο σύστημα του Bi-Sr-Ca-Cu-O, στο σύστημα του Th-Ba-Ca-Cu-O από τον Sheng [1.12] και σε συστήματα οξειδίων που περιέχουν Χαλκό (copper), αλκαλικές γαίες (alkaline earths), βισμούθιο (bismuth [1.13], [1.14] η θάλλιο (thallium [1.15]. Ο αγώνας για την ανακάλυψη νέων υπεραγώγιμων ενώσεων από τότε, το 1987-89 έως σήμερα συνεχίζεται και καθημερινά νέες ενώσεις ανακαλύπτονται όπως στην περίπτωση του  $Ba_2Ca_2Cu_3O_6(O,F)_2$  με  $T_c=108K$  [1.16], του Y-Ba-Cu-F-O με  $T_c=155K$  [1.17].

### 1.3 Προσπάθειες ερμηνείας του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας

Η υπεραγωγιμότητα αρχικά διαπιστώθηκε στον Υδράργυρο (Hg) και σε 20 και πλέον μεταλλικά στοιχεία του περιοδικού συστήματος. Επίσης βρέθηκαν υπεραγώγιμα κράματα [1.18], καθώς και ενώσεις μεταξύ μετάλλων-ημιαγωγών και ειδικά στην περιοχή των θερμοκρασιών μεταβάσεως σήμερα εκτείνεται από 23.1K, για το κράμα  $Nb_3Ge$ , μέχρι 0.01K για μερικούς ημιαγωγούς [1.19]. Τα μέταλλα Li, Na και K εξετάστηκαν για υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλές ακόμα και κάτω από τους 0.08°K, 0.09K και 0.08K αντίστοιχα, όπου όμως εμφανίζουν χαρακτηριστικά αγωγών και όχι υπεραγωγών. Επίσης, τα στοιχεία Cu, Ag και Au μελετήθηκαν για υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1K και έτσι ανακαλύφθηκε ότι ακόμη και κάτω από τους 0.05K, 0.35K και 0.05K, παραμένουν αγωγοί.

Πίνακας 1.1. Υπεραγώγιμα Υλικά και Περιοδικός Πίνακας

Li	Be									B	C		Ne
Na	Mg			<b>Nb</b> (Niobium) $T_c=9K$ $B_c=0.2T$						Al	Si		Ar
K	Ca	Sc											Kr
Rb	Sr	Y											Xe
Cs	Ba												Rn

Θεωρητικές μελέτες για την υπεραγωγιμότητα των στοιχείων [1.20] δείχνουν ότι αν τα στοιχεία νάτριο ή το κάλλιο μετατραπούν 100% σε υπεραγωγούς, η θερμοκρασία μετάβασης θα είναι

πολύ μικρότερη από 0.00001K ή  $10^{-5}$ K. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι το στοιχείο καίσιο (Cs) μετατρέπεται σε υπεραγωγό υπό πίεση 110 Kbar, μετά από μερικούς μετασχηματισμούς φάσεως με  $T_c=1.5$ K [1.21]. Τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα που ξέρουμε ότι είναι υπεραγωγία αναφέρονται στον Πίνακα 1.1. Επιπλέον, στον Πίνακα 1.2 αναφέρονται μερικά από τα υπεραγωγία υλικά και η κρίσιμη θερμοκρασία τους  $T_c$ . Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί όλοι οι στοιχειακοί υπεραγωγοί είναι μεταλλικά στοιχεία, μάλιστα με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (όπως φαίνεται και στον πίνακα 1.2). Υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν κράματα δύο στοιχείων πχ  $Nb_3Sn$ , με  $T_c \sim 18$ K, ή τριών στοιχείων όπως το  $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.20})$  με  $T_c \sim 20.05$ K, ή το  $Nb_{12}(Al_3Ge)$  με  $T_c \sim 20.8$ K.

## 1.4 Ιστορική Αναδρομή στην Υπεραγωγιμότητα

Στοιχείο (σύμβολο) ή χημική ένωση (τύπος)	Κρίσιμη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin (K)
Lead (Pb)	7.196 K
Lanthanum (La)	4.88 K
Tantalum (Ta)	4.47 K
Mercury (Hg)	4.15 K
Tin (Sn)	3.72 K
Indium (In)	3.41 K
Palladium (Pd)*	3.3 K
Chromium (Cr)*	3 K
Thallium (Tl)	2.38 K
Rhenium (Re)	1.697 K
Protactinium (Pa)	1.40 K
Thorium (Th)	1.38 K
Aluminium (Al)	1.175 K
Gallium (Ga)	1.083 K
Molybdenum (Mo)	0.915 K
Zinc (Zn)	0.85 K
Osmium (Os)	0.66 K
Zirconium (Zr)	0.61 K
Americium (Am)	0.60 K
Cadmium (Cd)	0.517 K
Ruthenium (Ru)	0.49 K
Titanium (Ti)	0.40 K
Uranium (U)	0.20 K
Hafnium (Hf)	0.128 K
Iridium (Ir)	0.1125 K
Beryllium (Be)	0.023 K
Tungsten (W)	0.0154 K
Platinum (Pt)*	0.0019 K
Rhodium (Rh)	0.000325 K
Κασσίτερος	3.72 K
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	90 K
TlBaCaCuO	125 K

Γ Πίνακας 1.2. Στοιχεία του Περιοδικού Συστήματος και κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , στην οποία παρουσιάζουν Υπεραγωγιμότητα

μηδενική όμως αντίσταση,  $R=0$ ; [σχήματα 1.5 και 1.8]

Η απάντηση είναι: οι υπεραγωγοί στην θερμοκρασία κοντά στο μηδέν της κλίμακας Kelvin, από ότι έχει παρατηρηθεί, δεν έχουν παρά ελάχιστες απώλειες ενέργειας. Επειδή η

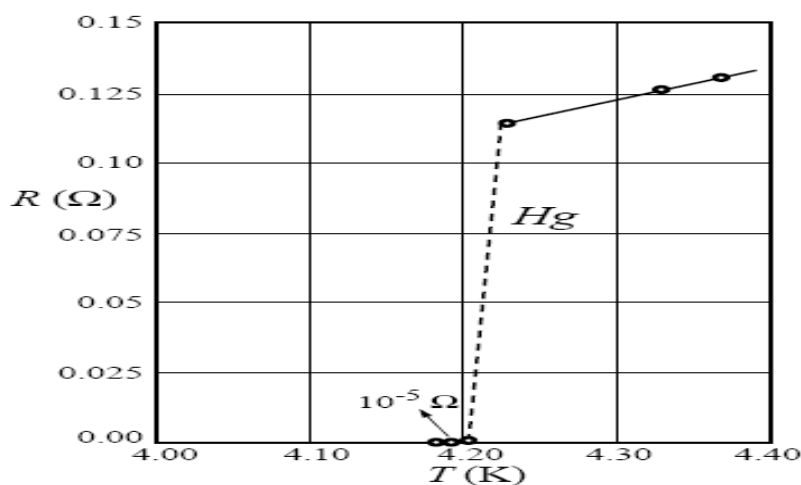
Η κίνηση του ηλεκτρικού ρεύματος σε έναν κοινό αγωγό πάντοτε συνδέεται με απώλειες ενέργειας σε μορφή θερμότητας. Σύμφωνα με το φαινόμενο Joule, οι απώλειες οφείλονται στην κίνηση των ηλεκτρονίων που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και είναι τόσο μεγαλύτερες, όσο ο χρόνος αγωγιμότητας αυξάνει σύμφωνα με την εξίσωση

$$Q = 0.24 I^2 R t.$$

Τι γίνεται όμως με τους υπεραγωγούς σχετικά με τις απώλειες ενέργειας στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στο μηδέν της κλίμακας Kelvin στους, όπου παρατηρήθηκε να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, με

εξήγηση της υπεραγωγίμης κατάστασης και της εξαιρετικά μικρής αντίστασης που παρουσιάζουν εκεί τα υλικά έχει να κάνει με την ιστορία των υπεραγωγών και ειδικότερα του ερευνητή K. Onnes, στα 1908, η εξήγηση που δόθηκε, βασίστηκε στις μέχρι τότε γνωστές θεωρίες, που ήταν η θεωρία του Dewar, Lord Kelvin και Matthiessen.

Σύμφωνα πάντοτε με την πρώτη από αυτές του **Dewar (James Dewar, χημικού)** η ηλεκτρική αντίσταση  $R$  για κάθε υλικό που είναι αγωγός πλησιάζει το μηδέν όταν η απόλυτη θερμοκρασία του τείνει στο μηδέν ( $T \rightarrow 0$  K). Κατά τον ίδιο ερευνητή, η πειραματική προσέγγιση του απολύτου μηδενός δεν είναι πειραματικά εφικτή και κατά συνέπεια και ο προσδιορισμός και έρευνα της ηλεκτρικής αντίστασης στην θερμοκρασία αυτή.



**Σχήμα 1.5** Η καμπύλη Αντίστασης  $R$  (Ohms) του δείγματος υδραργύρου Hg συναρτήσει της απόλυτης θερμοκρασίας  $T$  ( $^{\circ}$  K). Kamerlingh Onnes, 1911.

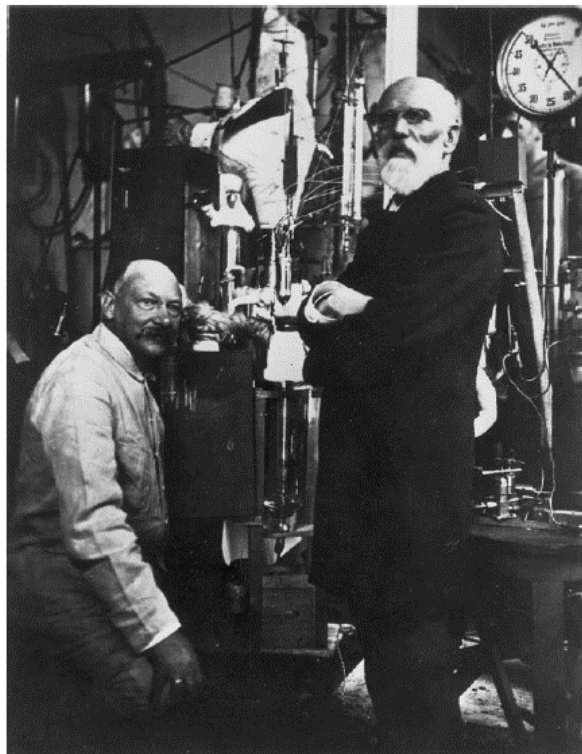
Ο λόρδος **Κέλβιν (Lord Kelvin)** διατύπωσε την άποψη ότι καθώς η θερμοκρασία μειώνεται η ηλεκτρική αντίσταση του αγωγού μειώνεται ως ένα οριακά χαμηλό όριο και κατόπιν αυξάνεται. Βέβαια εντελώς συμπτωματικά ανακαλύφθηκε αργότερα, μετά την ανακάλυψη των ημιαγωγών και ειδικότερα του τρανζίστορ, ότι οι ημιαγωγοί προτιμούν να ακολουθούν την θεωρία του λόρδου Kelvin, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.2β. Πως όμως κατέληξε στο συμπέρασμα αυτό; Διατύπωσε την άποψη ότι τα ηλεκτρόνια των ατόμων του αγωγού θα μειώναν την κινητική τους ενέργεια και θα έμπαιναν σε μία κατάσταση ψύξεως, με τελικό αποτέλεσμα την πλήρη ακινησία ή την αύξηση της αντίστασης σε υπερβολικά μεγάλα μεγέθη και τελικό όριο της τον απειρισμό της. Άπειρη αντίσταση σημαίνει όμως και μηδενικό ρεύμα,  $I=0$ .

Ο **Matthiessen** επίσης διατύπωσε την άποψη ότι η αντίσταση μειώνεται όταν η θερμοκρασία φθάσει το απόλυτο μηδέν με τελική τιμή μία σταθερή οριακή τιμή λόγω των ατελειών της δομής των υλικών που είναι αγωγοί. Δηλαδή περιέγραψε την συμπεριφορά των υλικών στο απόλυτο μηδέν όπως στο σχήμα 2α, όπου φαίνεται να υπάρχει μία παραμένουσα αντίσταση  $R_0$ , ή μία παραμένουσα ειδική αντίσταση  $\rho_0$ , διάφορη του μηδενός με χαρακτηριστική τιμή στην μηδενική απόλυτη θερμοκρασία,  $T=0$ :

$$\rho_0 = \rho(0) = \rho(T=0) \neq 0$$

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι και ο Matthiessen στηρίχθηκε με την σειρά του σε προγενέστερη **θεωρία** που διατύπωσαν οι **Drude και Lorentz**. Σύμφωνα με αυτούς οι αιτίες που προκαλούν την εμφάνιση αντίστασης στους αγωγούς κατά την διόδο του ρεύματος, οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους:

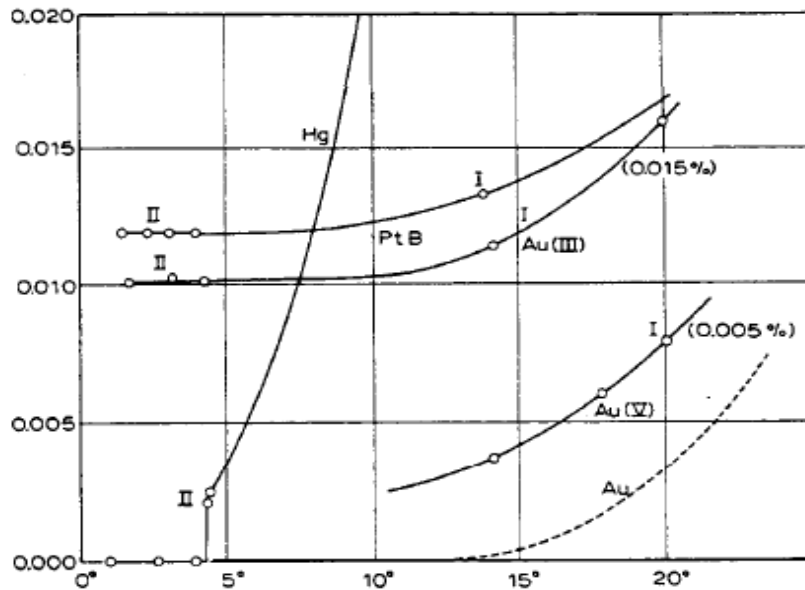
- 1) στην θερμοκρασία  $T$  και
- 2) στις ατέλειες του πλέγματος που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή των υλικών.



**Σχήμα 6.** *H.Kamerlingh Onnes και J. D. Van Der Waals, 1911 μπροστά από τον υγροποιητή Ηλίου στο εργαστήριο του Leiden (H.Kamerlingh Onnes ,Lab ,Leiden) [1.22]*

Ας εξετάσουμε την εξάρτηση της αντίστασης  $R$  από την θερμοκρασία  $T$ : Τι σημαίνει μικρή θερμοκρασία για την αντίσταση του αγωγού; Σημαίνει ότι οι δονήσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα θα είναι μικρές και άρα μικρή θα είναι και η παρεμπόδιση των ηλεκτρονίων που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Τι σημαίνει μεγάλη θερμοκρασία για την

αντίσταση του αγωγού; Σημαίνει ότι οι δονήσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα θα είναι μεγαλύτερες από τις κανονικές και άρα μεγάλη θα είναι και η παρεμπόδιση των ηλεκτρονίων, που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλ μεγάλη αντίσταση στο ρεύμα παρουσιάζεται στις υψηλές θερμοκρασίες. Το 1908 ο Kamerlingh Onnes (σχήμα 6), μελετώντας την αντίσταση υλικών (σχήμα 5 και 5a) όπως ο χρυσός και ο λευκόχρυσος την βρήκε να μειώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. Πλησιάζοντας το μηδέν της κλίμακας Kelvin, η αντίσταση έφθανε σε μία σταθερή μικρή τιμή εξαιτίας των προσμίξεων των μετάλλων που περιέχονται στα δύο καθαρά μέταλλα. Η αντίσταση αυτή ονομάστηκε παραμένουσα αντίσταση και ο Onnes χρησιμοποίησε για τα πειράματά του ένα άλλο στοιχείο μεγάλης καθαρότητας, τον Υδράργυρο (Hg). Στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ο υδράργυρος παρουσίασε μία εξαιρετική ιδιότητα, που φαίνεται στο σχήμα 1.5a, όπου η αντίσταση ξαφνικά μηδενίζονταν. Την ανακοίνωση της εξαιρετικής σημασίας αυτής ανακάλυψης έκανε το 1913, στην ομιλία του για το Βραβείο Nobel του 1913, που όμως το πήρε για τις έρευνές του για την υγροποίηση του Ήλιου. Άλλωστε μετά την 10<sup>η</sup> Ιουλίου 1908, ημέρα υγροποίησης του Ηλίου, το εργαστήριο του K. Onnes, το Εργαστήριο στο Leiden, είναι το μοναδικό στον κόσμο που μπορεί να παραχθεί το υγρό Ήλιο. Από το 1908 και για 15 χρόνια, έως το 1923 κρατάει το προνόμιο του μοναδικού στον πλανήτη Γη εργαστηρίου παρασκευής υγρού Ηλίου (He).



**Σχήμα 1.5a** Καμπύλη Αντίστασης  $R$  (Ohms) δειγμάτων  $Au^{III}$ , (0.015%) και  $Pt$ . Σε περιεκτικότητα 0.005%, φαίνονται οι δύο καμπύλες δείγματος  $Au^{IV}$ , συναρτήσει της απόλυτης θερμοκρασίας  $T(^{\circ}K)$ . Kamerlingh Onnes, 1908. (σχήμα 14, σελίδα 330) [1.27]

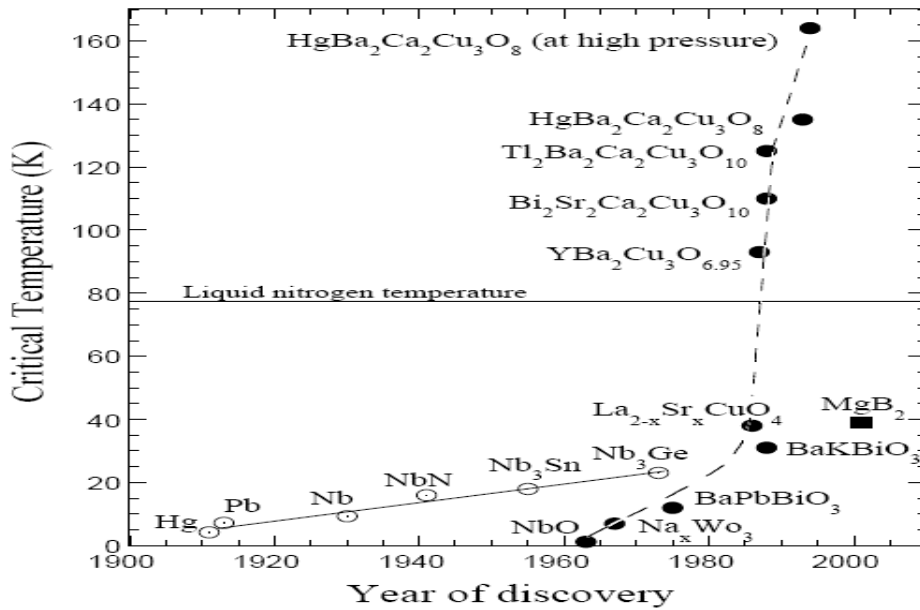
Το 1923 το εργαστήριο στο Leiden χάνει το μονοπώλιο στην έρευνα του υγρού ηλίου, όταν ήλιο υγροποιείται στο νούμερο 2 εργαστήριο στο Τορόντο της Ιταλίας, από τον καθηγητή J.C.McLennan, και δύο χρόνια μετά, το 1925, στο Βερολίνο ο W. Meissner ενώνεται με το κλάμπ των εργαστηρίων, που έχουν υγρό ήλιο [1.23]. Η έρευνα του W. Meissner στο Βερολίνο, υπήρξε παραγωγική, ανακαλύπτοντας ολόκληρες νέες σειρές υπεραγωγίων στοιχείων, κραμάτων και χημικών ενώσεων [1.24]. Το 1933 ο Max Von Laue πρότεινε στον Meissner ένα πείραμα, σχεδιασμένο για να υπολογιστεί αν το ρεύμα σε έναν υπεραγωγό ρέει στην επιφάνειά του ή στο εσωτερικό του. Ένα πολύ μικρό πηνίο θα χρησιμοποιούνταν για να μετρηθεί το μαγνητικό πεδίο μεταξύ δύο στερεών κυλίνδρων από συμπαγή κρύσταλλο κασσιτέρου (Sn). Ο **W.Meissner** επέλεξε τον Robert Ochsenfeld να φέρει σε πέρας το πείραμα. Τα αποτελέσματα του πειράματος ήταν δραματικά και μη αναμενόμενα. Η ιδιότητα που ανακάλυψαν είναι πολύ σημαντική και έχει σχέση με τον μαγνητισμό. Σύμφωνα με την ιδιότητα αυτή τα υπεραγωγία υλικά είναι τέλεια διαμαγνητικά υλικά. **Κατά την εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου με ένταση  $H$  σε ένα υπεραγωγίο υλικό και σε θερμοκρασία  $T$ , μικρότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του υλικού  $T_c$ , δηλ.  $T < T_c$ , παρατηρείται αποκλεισμός των δυναμικών γραμμών του πεδίου στο εσωτερικό του υλικού, όταν η ένταση του πεδίου  $H$  είναι**



μικρότερη μιας κρίσιμης τιμής  $H_c$  δηλ.  $H < H_c$ . Αυτό το φαινόμενο ονομάστηκε **φαινόμενο Meissner-Ochsenfeld** ή **διαμαγνητικό φαινόμενο**.

Πριν την ανακάλυψη του φαινομένου Meissner-Ochsenfeld, οι προσπάθειες για την θεωρητική εξήγηση της υπεραγωγιμότητας σημείωσαν μικρή πρόοδο. Ο Albert Einstein πολύ σοφά συμπέρανε ότι η κβαντική θεωρία δεν ήταν ακόμα έτοιμη να εξηγήσει την υπεραγωγιμότητα. Άλλωστε μόλις το 1928, ο Felix Bloch στην διδακτορική του διατριβή διατυπώνει την βασική θεωρία της κανονικής αγωγιμότητας στα μέταλλα, ενώ τα επόμενα χρόνια ο Bloch ο Wolfgang Pauli ο Lev Landau ο Niels Bohr ο Werner Heisenberg, ο Leon

Brillouin  
1929 ως  
**Heinz**  
ηλεκτρικ  
υπεραγω  
την λύση  
πόλεμος  
παγκόσμι  
πραγμα  
άρχισαν



και του  
σπουδα  
που είχα

**Σχήμα 1.7.** Γραφική παράσταση με οριζόντιο τον άξονα του έτους ανακάλυψης και κάθετο την κρίσιμη θερμοκρασία του υλικού (στον οριζόντιο άξονα έχουμε μέγιστο το 2010) [1.26]

Brillouin  
1929 ως  
**Heinz**  
ηλεκτρικ  
υπεραγω  
την λύση  
πόλεμος  
παγκόσμι  
πραγμα  
άρχισαν  
και του  
σπουδα  
που είχα

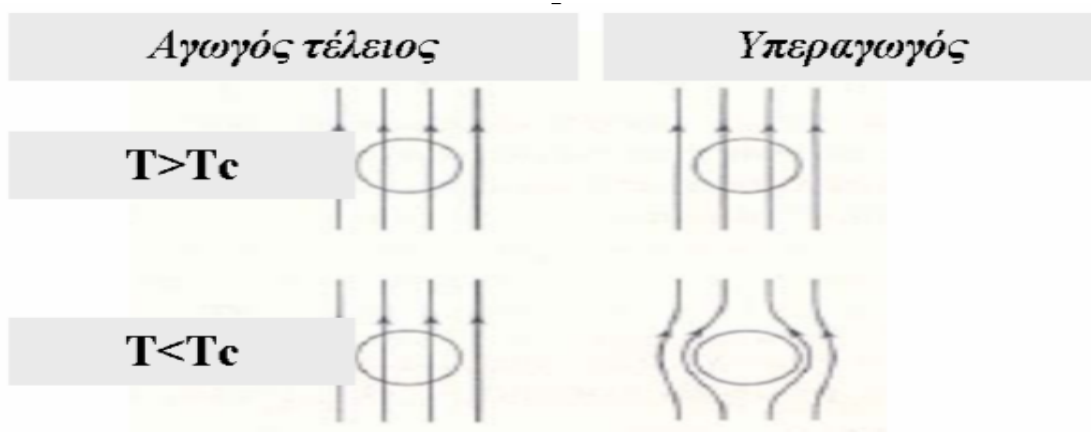
Landau

Αποτέλεσμα η παρουσίαση μιας σύνθετης μερικής διαφορικής εξίσωσης, όπως η εξίσωση του Schrödinger. Η πραγματική αξία της ύπαρξης μιας κυματοσυνάρτησης, που προέκυψε από την θεωρία, θα φανεί στα τέλη της δεκαετίας του 1950, και συγκεκριμένα το 1957 όταν παρουσιάζεται η θεωρία BSC παρέχοντας μία μικροσκοπική κατανόηση της υπεραγωγιμότητας [1.25]. Εν τω μεταξύ, ένας νεαρός θεωρητικός επιστήμονας στην ομάδα του **Landau**, στην Μόσχα, ο **Alexei Abrikosov** [1.28], εισηγήθηκε μία νέα τάξη υπεραγωγίων υλικών που ονόμασε **τύπου II** υπεραγωγοί. Εν τω μεταξύ ο **John Bardeen**, ήδη γνωστός από την δουλειά του που οδήγησε στην ανακάλυψη του τρανζίστορ, έστρεψε το ενδιαφέρον του στην έρευνα της υπεραγωγιμότητας το 1951. Παρακάλεσε τον **C.N. Yang** να του βρει έναν νέο μεταδιδακτορικό ερευνητή με γνώσεις στην κβαντική ηλεκτροδυναμική για συνεργασία. Εκείνος του βρήκε τον **Leon Cooper** και συγχρόνως με τον ήδη συνεργάτη του **J. Robert Srieffer**, συνεργάστηκαν στην έρευνα για την υπεραγωγιμότητα. Στο Πανεπιστήμιο του Illinois, στο τμήμα Φυσικής η συνεργασία έφερε καρπούς και λίγο μετά από την απονομή του Nobel στον Bardeen για την δουλειά του στα τρανζίστορ το 1957, η ομάδα ολοκλήρωσε την θεωρία της τρέχοντας πραγματικά να προλάβει άλλους ερευνητές όπως τον διάσημο **Feynman**, που λέγεται ότι ταυτόχρονα με αυτούς έλυνε το ήδη καυτό θέμα της υπεραγωγιμότητας που εδώ και 50 χρόνια έμενε άλυτο, από το 1911, χρονιά που ο K. Onnes έκανε την διαπίστωση στο εργαστήριό του. Η ανακοίνωση της θεωρίας των 3 ερευνητών που έχει και τα αρχικά τους από τα ονόματά τους ως **BCS**, γίνεται τον Απρίλιο του 1957 στο περιοδικό **Reviews of Modern Physics**, κλείνοντας ο εξαιρετικά μακρύς κύκλος άγνοιας της εξήγησης του φαινομένου.

## 1.5 Φαινόμενο Meissner (Meissner-Ochsenfeld)

### (α) Φαινόμενο Meissner ή διαμαγνητισμός

Όπως ήδη αναφέραμε, το 1933, ο Max Von Laue πρότεινε στον W. Meissner την εκτέλεση ενός πειράματος με σκοπό να διερευνήσουν, εάν το ρεύμα σε έναν υπεραγωγό ρέει πάνω στην επιφάνειά του, ή στο εσωτερικό του. Ο W.Meissner επέλεξε τον **Robert Ochsenfeld [1.24]** και που εκτέλεσε το πείραμα με ένα πολύ μικρό σωληνοειδές και δύο μονοκρυστάλλους Κασσιτέρου (tin) που μεταφέρουν το ρεύμα, παράλληλα. Το αποτέλεσμα είναι δραματικό και μη αναμενόμενο. Καθώς εφαρμόζουν ένα μαγνητικό πεδίο, έντασης  $H$  στο υπεραγωγίμο υλικό σε θερμοκρασία  $T$ , μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγωγίμου υλικού,  $T_c$ , το μαγνητικό πεδίο διέρχεται από το υλικό [1.25].



Σχήμα 1.8. Μαγνητικό πεδίο σε τέλειο αγωγό και σε υπεραγωγό σε θερμοκρασίες  $T < T_c$  και  $T > T_c$

Όταν όμως το υλικό ψυχθεί, σε θερμοκρασία  $T$ , κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του  $T_c$ , δηλ.  $T < T_c$ , με την εφαρμογή του πεδίου έντασης  $H$ , παρατηρείται τώρα αποκλεισμός των δυναμικών γραμμών του πεδίου από το εσωτερικό του υλικού, όταν η ένταση του πεδίου είναι μικρότερη μίας κρίσιμης τιμής  $H_c$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φαινόμενο Meissner ή φαινόμενο Meissner-Ochsenfeld**, ή **διαμαγνητικό φαινόμενο**. Αν αυξηθεί βέβαια η θερμοκρασία  $T$ , πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του υλικού,  $T_c$  δηλ.  $T > T_c$ , το διαμαγνητικό φαινόμενο καταστρέφεται ή εξαλείφεται πιο απλά. Η επίδραση του μαγνητικού πεδίου  $H$ , στην θερμοκρασία  $T$ , όπου εμφανίζεται το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας και η κανονική συμπεριφορά φαίνεται καθαρά στο σχήμα 1.8. Στο σχήμα αυτό φαίνεται πότε καταστρέφεται η υπεραγωγιμότητα.:

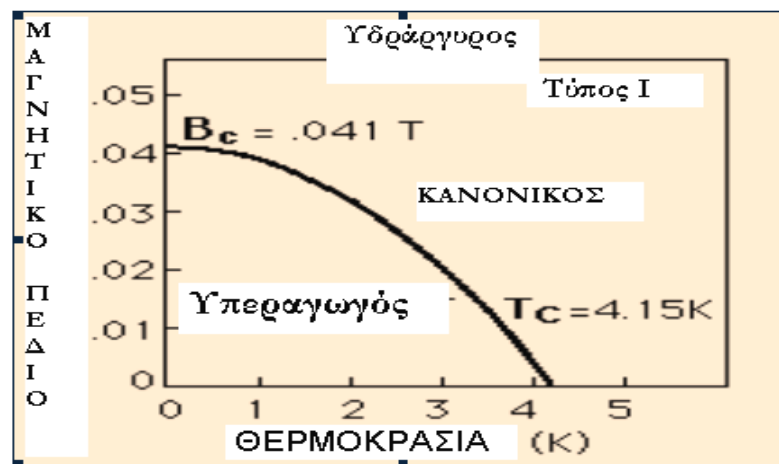
- 1) όταν η θερμοκρασία του δείγματος  $T$  ανέβει πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία, ή
- 2) όταν η ένταση του πεδίου ανέβει πάνω από την κρίσιμη τιμή  $H_c$ , δηλ.  $H > H_c$  (σχήμα 1.8).

Ο υπεραγωγός συμπεριφέρεται στο εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο  $B$  σαν να είναι μέσα στο δείγμα το πεδίο μηδενικό, δηλ.  $B=0$ . Για καλύτερα αποτελέσματα η πειραματική έρευνα έδειξε ότι παίρνουμε μια ιδιαίτερα χρήσιμη μορφή αυτού του αποτελέσματος εάν περιοριστούμε σε μακριά λεπτά δείγματα με μεγάλους άξονες παράλληλους προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $B$  [1.26]. Το υπεραγωγίμο υλικό παρουσιάζεται έτσι, ως ένα υλικό με μηδενική αντίσταση στην

κατάσταση της υπεραγωγιμότητας δηλ,  $R = 0$  ή επειδή  $R = \rho / S$ , έχουμε τελικά υλικό με μηδενική ειδική αντίσταση,  $\rho = 0$  [1.27]. Είναι όμως σωστή αυτή η σκέψη ή όχι και γιατί; Το αποτέλεσμα αυτό, δηλ το ότι το πεδίο  $B$ , ( $B=0$ ), είναι μηδενικό στο εσωτερικό του υπεραγωγού ( $B=0$ ), δεν μπορεί να εξαχθεί από τον χαρακτηρισμό ενός υπεραγωγού σαν ένα μέσο με μηδενική ειδική αντίσταση  $\rho$ , ( $\rho=0$ ) ή συνολική αντίσταση  $R$ , ( $R=0$ ). Άλλωστε από το νόμο του Ohm,  $E=\rho j$ , βλέπουμε ότι εάν η ειδική αντίσταση  $\rho$  τείνει στο μηδέν ( $\rho \rightarrow 0$ ), ενώ το  $j$  έχει μια ορισμένη τιμή, τότε το  $E$  πρέπει να είναι μηδέν και επομένως στην εξίσωση του Maxwell, το  $dB/dt$  αφού είναι ανάλογο του  $\text{curl } E$ , δίνει  $dB/dt=0$ . Το αποτέλεσμα αυτό προβλέπει ότι η ροή μπορεί να αλλάξει μέσα στο μέταλλο με ψύξη κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία. Άρα ο τέλειος διαμαγνητισμός είναι μια βασική ιδιότητα της υπεραγωγίμης καταστάσεως. Η ιδεατή καμπύλη μαγνητίσεως του πειράματος Meissner-Ochsenfeld σχεδιάζεται στο σχήμα 1.10α, στο οποίο εφαρμόζουμε ένα πεδίο  $H$ , σ' ένα δείγμα στερεού κυλίνδρου που τοποθετείται σ' ένα διαμήκες μαγνητικό πεδίο, με την μορφή μίας ευθείας γραμμής όπου μαγνήτιση  $M$  και πεδίο ( $H$ ,  $B$ ) είναι ευθέως ανάλογα μεγέθη, περιγραφόμενα από την εξίσωση:

$$\mathbf{M} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{H} = - (1/4\pi) \cdot \mathbf{B} \quad \text{ή} \quad - 4\pi \cdot \mathbf{M} = \mathbf{B}$$

Τα υλικά που παρουσιάζουν την συμπεριφορά αυτή, ονομάζονται: **Υπεραγωγοί Τύπου I**, ή **μαλακοί Υπεραγωγοί**.



**Σχήμα 1.9.** Μαγνητικό Πεδίο,  $B$  (Tesla) συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ (°K). Φαίνεται καθαρά ότι κάτω από την θερμοκρασία την κρίσιμη το υλικό είναι υπεραγωγίμο (το υλικό είναι ο Υδράργυρος). Επίσης κάτω από την κρίσιμη τιμή του μαγνητικού πεδίου  $B$ , το υλικό είναι υπεραγωγός αλλά πάνω από αυτήν  $B_c$ , η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται.

Οι τιμές της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $H$ , πρέπει να είναι πολύ μικρές γιατί αλλιώς καταστρέφεται η υπεραγωγιμότητα, στους υπεραγωγούς Τύπου I. Πάνω από την τιμή  $H_c$ , που είναι η κρίσιμη τιμή πεδίου και μάλιστα χαμηλής τιμής (πχ για τον υδράργυρο είναι 0.041 Tesla) η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται και η μαγνήτιση παίρνει πάρα πολύ μικρή τιμή σχεδόν μηδενική.

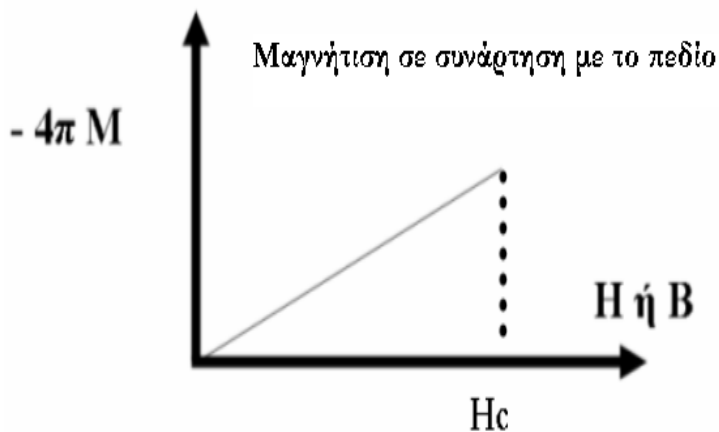
Το δείγμα επομένως συμπεριφέρεται ως ένας κανονικός αγωγός πάνω από την κρίσιμη τιμή  $H_c$  και δεν είναι ορατή η τιμή της μαγνήτισης, γιατί έχει πολύ μικρή τιμή, πρακτικά μηδενική  $M \approx 0$ , για να είναι ορατή στην κλίμακα της γραφικής παράστασης. Η αρνητική τιμή  $-4\pi M$  αντιστοιχεί στον αρνητικό άξονα και εκφράζει τον διαμαγνητισμό. Για κάθε θερμοκρασία  $T < T_c$ , μικρότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας υπάρχει και μία κρίσιμη ένταση μαγνητικού

πεδίου  $H_c$ , όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.13, τέτοια ώστε να πληρούται η εξίσωση που σχετίζει την ένταση μαγνητικού πεδίου  $H_c(T)$  με την θερμοκρασία  $T$ :

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot [1 - (T/T_c)^2] = H_0 \cdot [1 - (T/T_c)^2]$$

όπου  $H_c(0) = H_c(T=0) = H_c = H_0$ .

Η ένταση  $H_c$  είναι η τιμή της έντασης  $H$ , για θερμοκρασία  $T=0$ . Στα μέταλλα τα δύο ρεύματα που επάγονται από ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (**eddy-current**) είναι αντίθετα με την επιχειρούμενη μεταβολή σύμφωνα με τον **κανόνα του Lenz**. Καθώς το πεδίο μέσα στον



*Σχήμα 1. 10a. Μαγνήτιση σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζουμε*

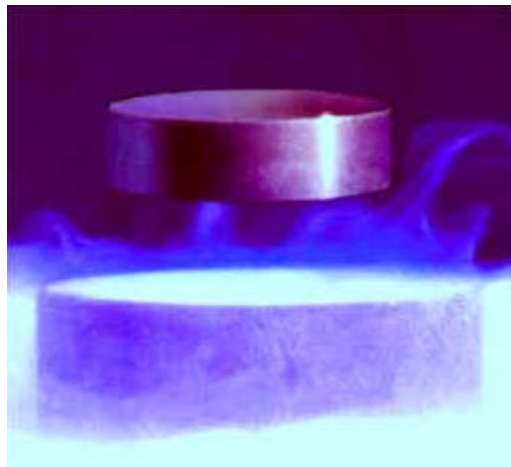
μεταλλικό αγωγό ελαττώνεται, τα ρεύματα eddy έχουν σαν τελικό αποτέλεσμα μία δύναμη  $F$  αντίθετη με το επιχειρούμενο αποτέλεσμα, δηλ. απωστικής φύσης. Η συγκεκριμένη απωστική δύναμη διατηρείται ακόμα σε στατικό μαγνητικό πεδίο γιατί το υλικό έχει μηδενική αντίσταση. Η ανυψωτική δύναμη παρατηρείται και μετριέται με την βοήθεια ενός μαγνήτη πάνω από την επιφάνεια ενός υπεραγωγού. Φυσικά για να συμβεί η αιώρηση του μαγνήτη πάνω από τον υπεραγωγό πρέπει να πληρούται η σχέση  $F > B$ , όπου  $F$  η απωστική δύναμη και  $B$  το βάρος του μαγνήτη (σχήμα 10b). Το φαινόμενο αυτό κατά το οποίο αιωρείται μαγνήτης πάνω από υλικό δηλώνει ανεπιφύλακτα ότι το υλικό μας είναι Υπεραγωγός. Στην αντίθετη περίπτωση που ο μαγνήτης δεν αιωρείται το συμπέρασμα είναι ότι ο συγκεκριμένος αγωγός στερείται υπεραγωγιμότητας. Ας δούμε όμως ποια είναι ακριβώς η κατάσταση κατά την διάρκεια του φαινομένου. Ο μαγνήτης είναι αρχικά τοποθετημένος πάνω στην επιφάνεια του υπεραγωγού και το σύστημα ψύχεται αργά ώστε να γίνει η θερμοκρασία του χαμηλότερη της κρίσιμης δηλ  $T < T_c$ . Όταν αυτή η συνθήκη επιτευχθεί ο μαγνήτης ανυψώνεται σταδιακά καθώς οι μαγνητικές γραμμές του πεδίου αποβάλλονται από το εσωτερικό του υπεραγωγού και επιφανειακά ρεύματα επάγονται στην επιφάνεια του υπεραγωγού, όπως φαίνεται στο σχήμα 10b. Καθώς το μαγνητικό πεδίο έξω από τον υπεραγωγό είναι μικρότερης τιμής από την κρίσιμη τιμή του πεδίου  $B_c$ , δηλ  $B < B_c$ , με δεδομένη την υπόθεση ότι το πάχος του υπεραγωγού είναι μεγαλύτερο από το βάθος διείσδυσης  $\lambda$ , το μαγνητικό πεδίο  $B$  στο εσωτερικό του υπεραγωγού μένει μηδενικό, δηλ.  $B = 0$ . Η πυκνότητα της μαγνητικής ροής που παράγεται από τα επαγόμενα επιφανειακά ρεύματα μέσα στην υπεραγωγίμη περιοχή, δίνει αρνητική τιμή στην επιδεκτικότητα ίση με  $\chi = -1 = M / H$ , με

αποτέλεσμα να αποθωθούν οι μαγνητικές γραμμές και να αλληλοαποθωθούν ο υπεραγωγός και ο μαγνήτης, ώστε να παρατηρείται ανύψωση πάνω από τον υπεραγωγό [1.28].

Στην περίπτωση που υπάρχει διείσδυση του μαγνητικού πεδίου, πράγμα που αυτό κυρίως συμβαίνει στους υπεραγωγούς τύπου II, για σε τιμές του πεδίου ίσες με την κρίσιμη ένταση, με  $\chi > -1$  ή  $M > -H$ , η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι ο μέσος όρος των υπεραγωγίμων και μη περιοχών που υπάρχουν κάθε φορά στους υπεραγωγούς του τύπου II. Η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας  $\chi$  μειώνεται κάτω από το  $-1$  ( $\chi < -1$ ), σε πολυφασικά υλικά που είναι δυνατόν να περιέχουν και υπεραγωγίμα και μη υλικά. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών, των φάσεων του πολυφασικού δείγματος που έχει είτε υπεραγωγίμες είτε κανονικές περιοχές και επιπλέον διάφορες αναλογίες και ατέλειες. Έτσι η συμπεριφορά του υλικού που τυχόν έχει ατέλειες, πόρους, δευτερεύουσες φάσεις ή και περισσότερες από μία υπεραγωγίμες και μη περιοχές παρουσιάζει μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi > -1$ , συνήθως μεγαλύτερη της μονάδας.

Έτσι, παρουσιάζεται το φαινόμενο του Meissner μειωμένο. Το ποσοστό του φαινομένου Meissner, αντιστοιχεί στην μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi$ , όπως μετριέται σε ένα χαμηλό μαγνητικό πεδίο.

Τα υπεραγωγίμα υλικά που έχουν υψηλή θερμοκρασία  $T_c$  δηλ **οι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών HTS, είναι υπεραγωγοί τύπου II**, ενώ παρουσία ενός ασθενούς πεδίου εμφανίζουν μία σύνθετη συμπεριφορά με υπεραγωγίμες και μη περιοχές.



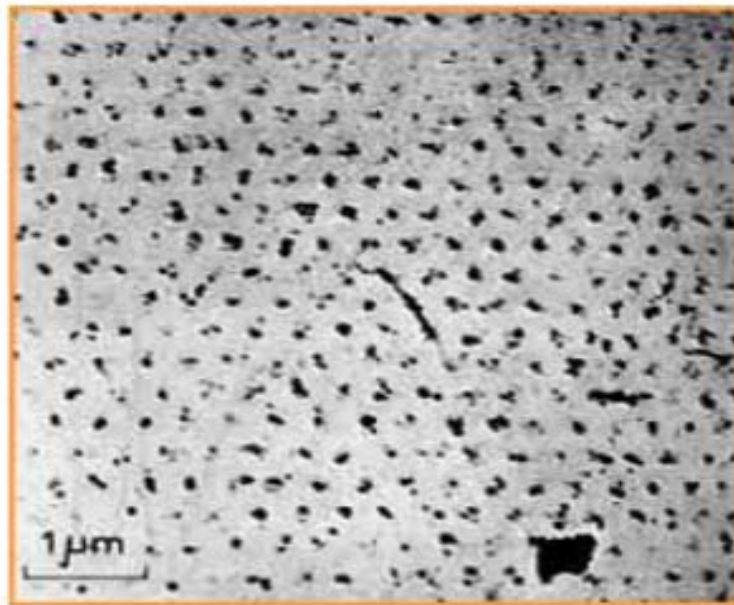
**Σχήμα 10b.** Μαγνήτης αιωρείται πάνω από υπεραγωγό, σε συνθήκες υπεραγωγιμότητας

Η κατάσταση αυτή γίνεται αντιληπτή με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Electronic Scanning Microscopy, ESM). Παρατηρήθηκαν συγκεκριμένα κανονικά εξαγωνικά πλέγματα [1.29], γνωστά και ως **Abrikosov vortex lattices**, ή **πλέγματα δινών του Abrikosov** (σχήμα 10c). Τα πλέγματα αυτά αποτελούνται από μικρές για το μικροσκόπιο περιοχές, που δεν είναι υπεραγωγίμες περιοχές αλλά μαγνητικές, και είναι γνωστές ως **fluxoids** [1.30]. Οι μαγνητικές γραμμές του πεδίου συνδέονται με τις μαγνητισμένες αυτές περιοχές, που εκτείνονται μέσα στο δείγμα. Καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει την κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , η υπάρχουσα κατάσταση καταστρέφεται όπως ακριβώς στους υπεραγωγούς τύπου I, ή με την ανάλογη διαδικασία του

σχήματος 1.13. Καθώς η θερμοκρασία ανέρχεται οι μαγνητικές περιοχές κινούνται. Η κίνησή τους αυτή περιγράφεται στο σχήμα 1.10d. Επίσης σύμφωνα με τα βασικά χαρακτηριστικά στοιχεία των δύο τύπων των υπεραγωγών I και II η υπεραγωγιμότητα υφίσταται κάτω από την κρίσιμη τιμή του μαγνητικού πεδίου  $H_c$  στους υπεραγωγούς τύπου I. Στους υπεραγωγούς τύπου II, υπάρχουν δύο κρίσιμες τιμές πεδίου οι τιμές  $H_{c1}$  και  $H_{c2}$  μεταξύ των οποίων το υλικό είναι σε ενδιάμεση κατάσταση (σχήμα 1.13). Επίσης ρόλο σπουδαίο στην κινητικότητα των μη υπεραγωγίων περιοχών, των γνωστών **fluxoids**, παίζουν και άλλες παράμετροι, όπως οι ατέλειες της δομής (ατέλειες της δυναμικής ή της στατικής δομής ή οι γραμμικές ατέλειες), τα κενά, τα μεγέθη των κόκκων που υπάρχουν στις διάφορες φάσεις, ειδικά στα πολυφασικά δείγματα, οι καθιζήσεις άλλων φάσεων, οι εξαρμόσεις κλπ. Η κινητικότητα των fluxoids, μειώνεται εξαιτίας των απωλειών ή των προσμίξεων υπεραγωγίων ή μη, που αναφέρεται ως δεσμευμένη μαγνητική ροή (**flux pinning**). Η εξάρτηση της κινητικότητας με την μορφή της δέσμευσης των fluxoids φαίνεται και στην μαγνήτιση τους καθώς οι μαγνητικές γραμμές του πεδίου καθυστερούν να εισέλθουν στον υπεραγωγό καθώς αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο και να εξέλθουν καθώς ελαττώνεται το μαγνητικό πεδίο. Η κατάσταση αυτή φαίνεται τελικά ως υστέρηση στις καμπύλες μαγνήτισης του υλικού.

Η συγκεκριμένη μορφή ατελειών που ακινητοποιεί τα fluxoids μπορεί να εισαχθεί στον υπεραγωγό με πολλούς τρόπους στο υλικό μας όπως με θερμικές διεργασίες, με ακτινοβόληση του δείγματος με κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολία, με αλλαγές των φάσεων του δείγματος κ.ά.

Η υπεραγωγιμότητα υλικών τύπου II, φαίνεται να εξαρτάται από τρεις παράγοντες: τη θερμοκρασία  $T$ , το πεδίο  $B$  και την πυκνότητα  $J$  του ρεύματος (σχήμα 1.10ε).



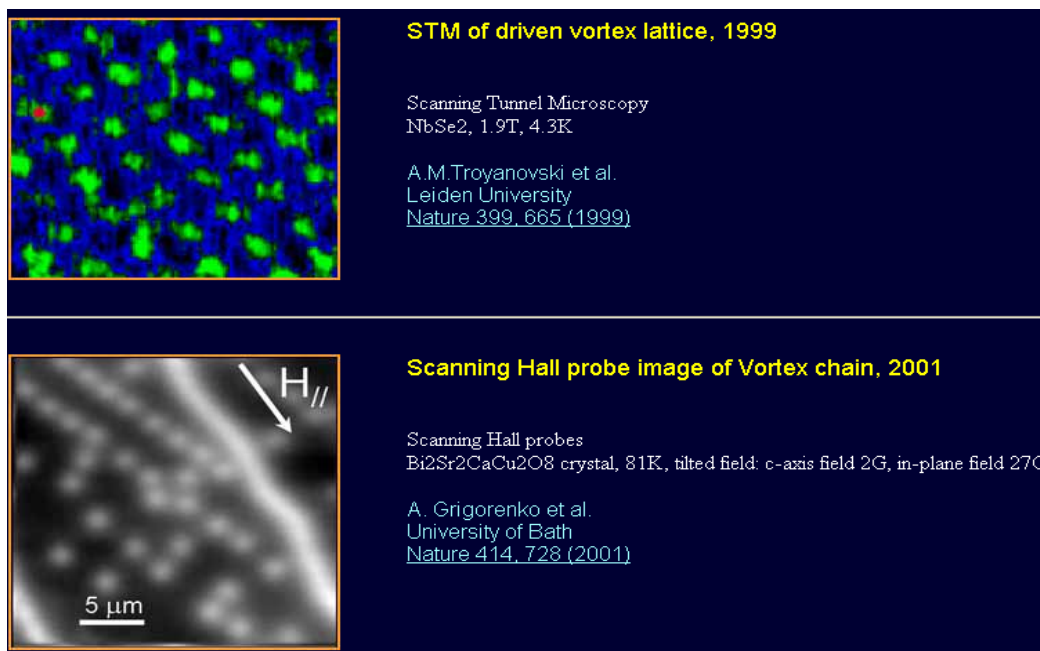
**Σχήμα 1.10c.** Πρώτη εικόνα από πλέγμα δινών (Vortex Lattice) 1967/Pb-4%In rod, 1.1K, 195G/ U.Essmann και H.Trauble/ Max-Planck Institute, Stuttgart. Physics Letters 24A, 256 (1967) [1.30]

## (β) Ενεργειακό Χάσμα (energy gap)

Το ενεργειακό χάσμα στους αγωγούς και στους μονωτές είναι διαφορετικό από το ενεργειακό χάσμα στους υπεραγωγούς και ειδικότερα σε ένα μονωτή το χάσμα είναι δεμένο με το πλέγμα ενώ σε ένα υπεραγωγό το χάσμα εξαρτάται από την στάθμη Fermi. Το όρισμα του εκθετικού όρου στη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα  $C$  βρέθηκε ότι είναι το μισό του χάσματος, σε σύγκριση με τους οπτικούς και άλλους προσδιορισμούς του χάσματος. Η μετάβαση σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο  $H=0$ , από την υπεραγωγίμη κατάσταση στην κανονική παρατηρείται ότι είναι μια μετάβαση φάσεως δεύτερης τάξεως. Σε μια μετάβαση δεύτερης τάξεως δεν υπάρχει λανθάνουσα θερμότητα υπάρχει όμως μια ασυνέχεια στη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα  $C$ , που είναι προφανής στο σχήμα 1.11a [1.31]. Επιπλέον, το ενεργειακό χάσμα ελαττώνεται συνεχώς ως το μηδέν όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στη θερμοκρασία μεταβάσεως  $T_c$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.11b. Σύμφωνα με τη θεωρία BCS, [1.32], είναι η ενέργεια που απαιτείται να σπάσει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, ενώ η τιμή του προσδιορίζεται από την  $E_g=7/2 k T_c$ , όπου  $k$  η σταθερά του Boltzmann ( $k=8.62 \cdot 10^{-5}$  eV/K). Εφόσον το ζεύγος ηλεκτρονίων θεωρείται σήμερα ως βασική θεωρία για την ερμηνεία της υπεραγωγιότητας το ενεργειακό χάσμα είναι και η απαιτούμενη ενέργεια για να πάψει να υφίσταται η κατάσταση της υπεραγωγιότητας [1.33].

## (c) Γραμμομοριακή Θερμοχωρητικότητα, $C$

Παρατηρήθηκε πειραματικά σε όλους τους υπεραγωγούς ότι η εντροπία  $S$ , ελαττώνεται σημαντικά με την ψύξη κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , και η ελάττωσή της είναι μεγαλύτερη στην υπεραγωγίμη κατάσταση από την κανονική, και τούτο επειδή η εντροπία είναι



Σχήμα 10d. Εικόνες STM και SHP από μετακινούμενα vortex lattice, 1999 και το 2001, στα 5μm.



ένα μέτρο της αταξίας του συστήματος. Τα ηλεκτρόνια της κανονικής κατάστασης που διεγείρονται θερμικά βρίσκονται σε τάξη μόνο στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Η μεταβολή της εντροπίας των στοιχείων είναι μικρή, π.χ. για το στοιχείο αργίλιο (Al) είναι της τάξης περίπου του  $10^{-4} k_B$  για κάθε άτομο. Τούτο φαίνεται στις μετρήσεις του σχήματος 1.11c.

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα  $C$  του γαλλίου (Ga), φαίνεται στο Σχ. 1.11d(α) όπου συγκρίνεται η κανονική και η υπεραγώγιμη κατάσταση.

Στο σχήμα 1.11c(b) φαίνεται η ηλεκτρονική συνεισφορά στη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα για την υπεραγώγιμη κατάσταση. Αυτή είναι εκθετικής μορφής με εκθέτη ανάλογο του  $-1/T$ , που οφείλεται σε διέγερση των ηλεκτρονίων κατά μήκος του ενεργειακού χάσματος [1.34].

Το ενεργειακό χάσμα στην υπεραγώγιμη κατάσταση υπολογίζεται από τη θεωρία Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) της υπεραγωγιμότητας [1.33].

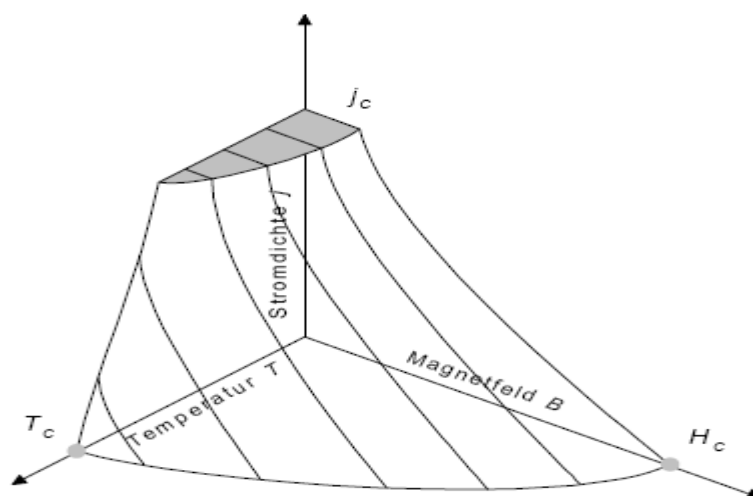
#### (d) Ειδική Θερμότητα $c$

Ως **ειδική θερμότητα  $c$**  ενός υλικού, μάζας  $m=1\text{gr}$ , ορίζουμε την θερμότητα σε cal που πρέπει να απορροφηθεί από το υλικό ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά  $1^\circ \text{C}$  και γενικά δίνεται από τη σχέση:

$$c = Q / m \cdot \Delta\theta,$$

όπου  $\Delta\theta = 1^\circ \text{C}$  και  $m=1\text{gr}$

Η εξάρτηση της ειδικής θερμότητας  $c$  των υπεραγωγών από την θερμοκρασία  $T$ , σχετίζεται με την απορρόφηση της θερμότητας  $Q$ . Είναι γνωστό ότι όταν το μέταλλο απορροφά με κάποιο τρόπο θερμότητα πχ με θέρμανση ή με ακτινοβοληση, αυτή η θερμότητα καταναλώνεται κατά ένα μέρος στην αύξηση των ταλαντώσεων του πλέγματός της και το υπόλοιπο μέρος της στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας.



Σχήμα 1.10ε. Διάγραμμα T-H-J για υπεραγωγό τύπου II [1.35].

Η ειδική θερμότητα ενός μετάλλου, πχ γαλλίου (Ga), που βρίσκεται στην κανονική κατάσταση εξαρτάται από την θερμοκρασία  $T$  δίνεται από την σχέση:

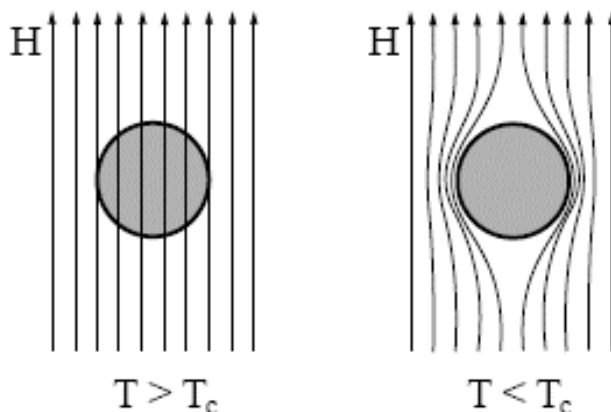
$$c = a T + b T^3$$

Ο όρος της γραμμικής εξάρτησης από τη θερμοκρασία  $T$ , δηλ ο  $aT$ , οφείλεται στην διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, ενώ ο κυβικός όρος  $bT^3$ , οφείλεται καθαρά στις ταλαντώσεις του πλέγματος του μετάλλου.

## 1.6. Υπεραγωγοί Τύπου I

Οι υπεραγωγοί που ανήκουν στον τύπο I, έχουν το χαρακτηριστικό ότι για κάθε θερμοκρασία  $T$ , μικρότερη της κρίσιμης  $T_c$ , αντιστοιχεί μία τιμή κρίσιμου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $H_c$ , για την οποία εξαλείφεται η υπεραγωγιμότητα και το υλικό συμπεριφέρεται ως κανονικός αγωγός. Μάλιστα η μαγνήτιση του υλικού συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου δείχνει ότι αυτή μηδενίζεται όταν το μαγνητικό πεδίο γίνει μεγαλύτερο της κρίσιμης τιμή του  $H_c$  δηλ  $H > H_c$ .

Τέτοια συμπεριφορά παρουσιάζουν συνήθως τα καθαρά δείγματα πολλών υλικών και ονομάζονται **Υπεραγωγοί τύπου I, ή μαλακοί υπεραγωγοί**. Οι τιμές της κρίσιμης τιμής του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $H_c$ , είναι πάντοτε πολύ μικρές για τους υπεραγωγούς τύπου I. Οι Υπεραγωγοί τύπου I είναι αυτοί που απωθούν τελείως από το εσωτερικό τους τα μαγνητικά πεδία που εφαρμόζουμε. Τα πιο συνηθισμένα και απλά υπεραγωγίμα υλικά είναι τύπου I. Από τα στοιχεία υπεραγωγών τύπου I είναι κυρίως τα μέταλλα μόλυβδος (Pb), υδράργυρος (Hg) και ψευδάργυρος (Zn). Το Νιόβιο (Nb), το βανάδιο (V) και το Τεχνητίο (Tc) ανήκουν στην αμέσως



**Σχήμα 1.11α. Φαινόμενο Meissner** σε μια υπεραγωγίμη σφαίρα που ψύχεται σ' ένα σταθερό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο με μαγνητική επαγωγή  $H$ . Μεταβαίνοντας σε θερμοκρασία κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγίμης μετάβασης  $T_c$ , οι γραμμές της μαγνητικής επαγωγής  $H$  απομακρύνονται από τη σφαίρα και ο χώρος πλέον είναι εντελώς ανεπηρέαστος από το μαγνητικό πεδίο.

επόμενη κατηγορία υλικών που ονομάζονται Υπεραγωγοί τύπου II. Το γεγονός της πολύ μικρής τιμής κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_c$  μας απαγορεύει να χρησιμοποιήσουμε τους υπεραγωγούς τύπου I στην κατασκευή πηνίων στους υπεραγωγίμους μαγνήτες. Την δυνατότητα αυτή την παρέχουν οι υπεραγωγοί τύπου II.

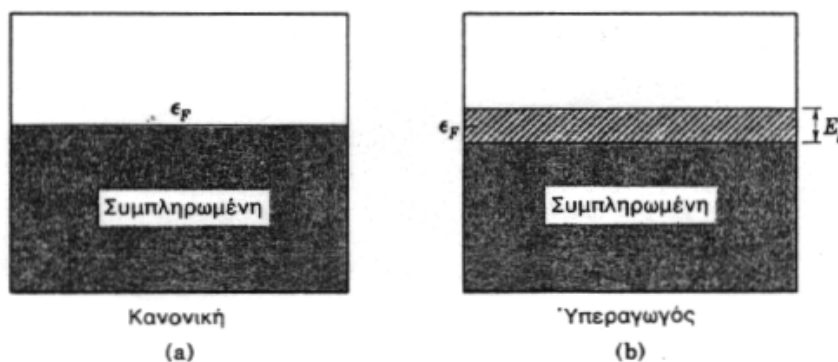
## 1.7. Υπεραγωγοί Τύπου II

Οι υπεραγωγοί που ανήκουν στον τύπο II, έχουν την χαρακτηριστική καμπύλη μαγνήτισης του σχήματος 1.12. Στον τύπο αυτό υπεραγωγού ανήκουν υλικά όπως το Νιόβιο (Nb) το βανάδιο (V) και το Τεχνητίο (Tc), όλες οι μεσομεταλλικές ενώσεις, τα κράματα και τα οξείδια. Υλικά, όπως ο πολυκρυσταλλικός μόλυβδος (Pb), τα κράματα Μολύβδου-Ινδίου (Pb-In), ή τα κράματα νιοβίου, αργιλίου και γερμανίου (Nb,Al, και Ge) αποτελούν Υπεραγωγούς τύπου II. Στους υπεραγωγούς αυτούς εμφανίζονται δύο κρίσιμες τιμές μαγνητικού πεδίου  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ . Για  $H < H_{c1}$  παρατηρείται το διαμαγνητικό φαινόμενο, δηλ. τέλεια απουσία μαγνητικού πεδίου μέσα στην μάζα του υπεραγωγού και η περιοχή αυτή από  $0 < H < H_{c1}$  ορίζεται ως **περιοχή Υπεραγωγίμης κατάστασης ή πλήρους διαμαγνητισμού**.

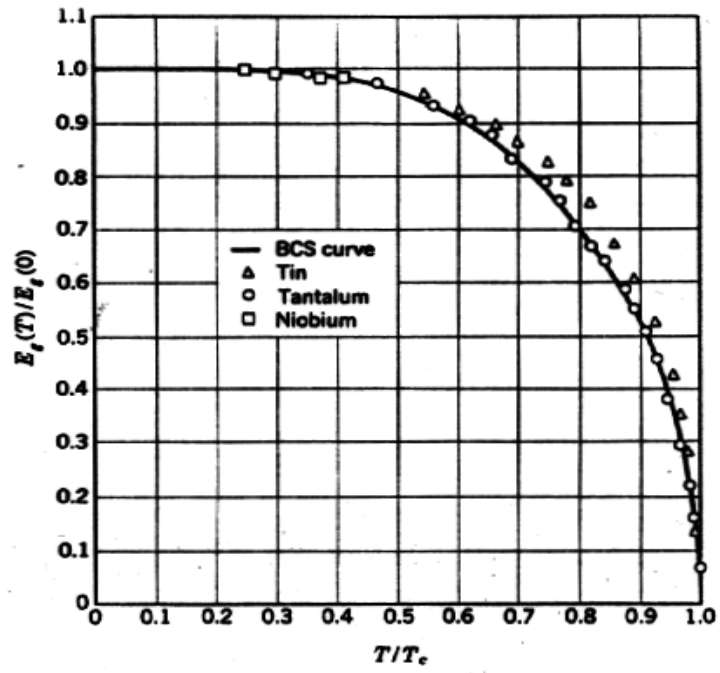
Για την επόμενη περιοχή από  $H_{c1} < H < H_{c2}$  έχουμε την **μικτή κατάσταση ή την κατάσταση του στροβίλου**, όπου αρχίζει η σταδιακή διείσδυση του μαγνητικού πεδίου με την δημιουργία της **ενδιάμεσης κατάστασης**.

Η τελευταία περιοχή που είναι και η περιοχή πάνω από την τιμή  $H_{c2}$  είναι αυτή που έχουμε  $H > H_{c2}$  με 100% εισχώρηση του μαγνητικού πεδίου στο υλικό και με καταστροφή της υπεραγωγιμότητας. Η επίδραση αυτή της κρίσιμης τιμής του μαγνητικού πεδίου στους υπεραγωγούς τύπου II συναρτήσκει της κρίσιμης θερμοκρασίας  $T$ , φαίνεται στο σχήμα 1.13.

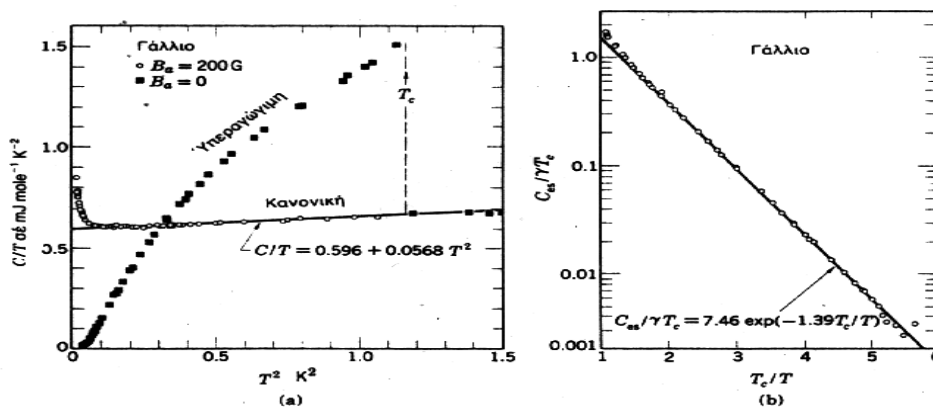
Η κατάσταση του στροβίλου μεταξύ των  $H_{c1}$  και  $H_{c2}$  είναι μία ενδιάμεση κατάσταση η οποία έχει μηδενική αντίσταση και φυσικά σε αυτήν αρχίζει και η σταδιακή διείσδυση του μαγνητικού πεδίου. Η κατάσταση αυτή αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1957, από τον Σοβιετικό **Alexei Abrikosov** (Nobel Φυσικής 2003) [1.28].



**Σχήμα 1. 11b.** (a) Ένας κανονικός αγωγός με την ζώνη αγωγιμότητας στην κανονική κατάσταση· (b) Το ενεργειακό χάσμα στο επίπεδο Fermi στην υπεραγωγίμη κατάσταση

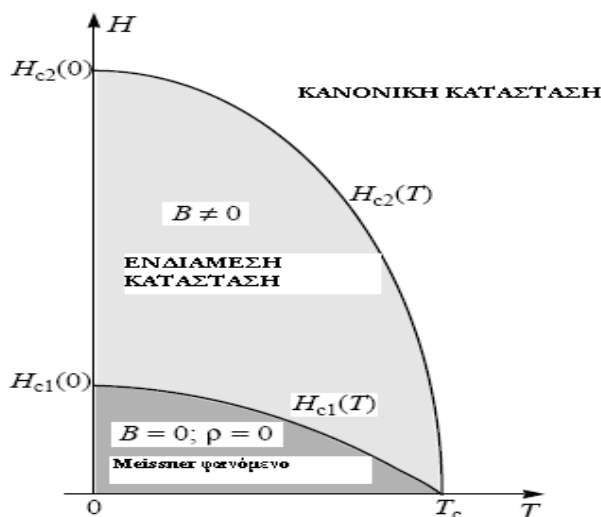


Σχήμα 1.11c. Ενεργειακό χάσμα  $E_g(T)/E_g(0)$  σε σχέση με την θερμοκρασία  $T/T_c$ , από τους Townsend και Sutton. Η συνεχής καμπύλη σχεδιάστηκε για τη θεωρία BCS [1.33]



**Σχήμα 1.11d.** (a) Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα  $C$ , του στοιχείου Γαλλίου στην κανονική και στην υπεραγώγιμη κατάσταση. Η κανονική κατάσταση καταστρέφεται από πεδίο περίπου των 200 G και έχει ηλεκτρονική πλεγματική και σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρηνική τετραπολική συνεισφορά. (b) Το ηλεκτρονικό μέρος της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας  $C$ , στην υπεραγώγιμη κατάσταση σχεδιάζεται σε μεγάλη κλίμακα ως συνάρτηση του  $T_c/T$  ενώ η εκθετική εξάρτηση από το  $1/T$  είναι προφανής,  $\gamma=0.60 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ deg}^{-2}$  [1.31].

Στην κατηγορία των υλικών με τιμές του πεδίου σε ενδιάμεση κατάσταση ανήκουν όλες οι διαμεταλλικές ενώσεις, τα κράματα και οι υπεραγωγοί υψηλών θερμοκρασιών HTS, όπως για παράδειγμα οι ενώσεις,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) και  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-n}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (BSCCO). Εδώ να παρατηρήσουμε ότι στους υπεραγωγούς τύπου II, οι τιμές του  $H_c$  δεν είναι και πολύ μικρές κατά συνέπεια αποτελούν την άριστη λύση για να κατασκευάσουμε πηνία για εφαρμογές σε υπεραγώγιμους μαγνήτες σχήμα 14, (Foner S. et al [1.29]). Έτσι τα σωληνοειδή του εμπορίου που περιέχουν ένα σκληρό υπεραγωγό παράγουν μεγάλα και σταθερά πεδία περίπου στα 100KG. Στην ενδιάμεση κατάσταση ή mixed state που εμφανίζεται στους υπεραγωγούς τύπου II και σε εντάσεις

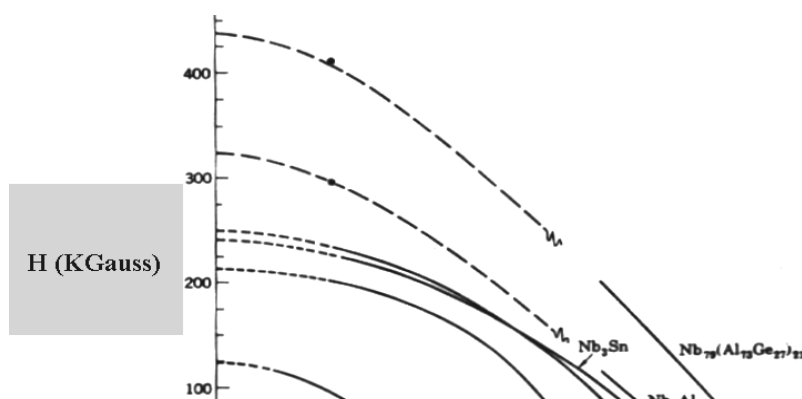


**Σχήμα 1.13.** Καμπύλες της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $H$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , στους υπεραγωγούς τύπου II. Διακρίνονται οι τρεις καταστάσεις της υπεραγωγιμότητας, της ενδιάμεσης κατάστασης και της

$E_g(0)$ σε $10^{-4}$ eV.										Al	Si
$E_g(0)/k_B T_c$										3.4	
										3.3	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
		16.							2.4	3.3	
		3.4							3.2	3.5	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn(w)
		30.5	2.7						1.5	10.5	11.5
		3.80	3.4						3.2	3.6	3.5
Lafcc	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
19.		14.							16.5	7.35	27.3
3.7		3.60							4.6	3.57	4.38

μαγνητικού πεδίου μεταξύ της άνω και της κάτω κρίσιμης τιμής έχουμε σαν αποτέλεσμα σταδιακή διείσδυση των δυναμικών γραμμών μέσα στο υλικό και την ταυτόχρονη δημιουργία περιοχών κανονικών (normal phases) οι οποίες βρίσκονται σε επαφή με τις υπεραγώγιμες περιοχές. Με τον τρόπο αυτό καθώς το πεδίο διεισδύει μέσα στο υλικό κατά περιοχές, δημιουργεί τα **ροοειδή (fluxoids ή vortices)**. Αυτά διατάσσονται κατά κανονικό τρόπο δημιουργώντας το **πλέγμα δινών ή πλέγμα Abrikosov (vortices lattice ή Abrikosov lattice)** [1.28], [1.30] περιστοιχίζονται από κυκλικά υπερρεύματα (**supercurrents**) όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 10d.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3** Ενεργειακά Χάσματα στους Υπεραγωγούς, σε  $T=0^\circ\text{K}$   
 $(E_g(0)$ σε  $10^{-4}$  eV και  $E_g(0)/k_B T_c$



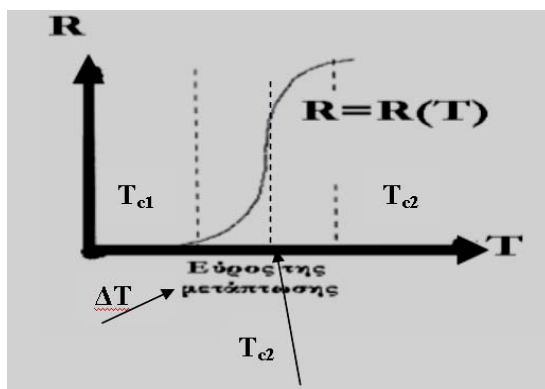
## 1.8. Χαρακτηριστικά Μεγέθη και μήκη Υπεραγωγιμότητας

### 1.8.1 Γενικά για τα χαρακτηριστικά μεγέθη

Τα βασικά χαρακτηριστικά μεγέθη του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας είναι τρία: Η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , το κρίσιμο ρεύμα ή κρίσιμη ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος  $I_c$  και το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο  $H_c$ .

### 1.8.2 Κρίσιμη θερμοκρασία $T_c$ (critical temperature)

Χαρακτηριστικό μέγεθος των υπεραγωγών είναι η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ . Η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , ορίζεται ως εκείνη η θερμοκρασία κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν υπεραγωγός και παρουσιάζει μηδενική ηλεκτρική αντίσταση ( $R \approx 0$ ) ή άπειρη αγωγιμότητα ( $\gamma \approx \infty$ ). Η μετάπτωση σε υπεραγωγίμη φάση γίνεται σε πολύ στενό θερμοκρασιακό εύρος  $\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1}$ , το οποίο καλείται εύρος της μετάπτωσης (σχήμα 1.15) και είναι της τάξης του mK.



Σχήμα 1. 15. Αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας στην κρίσιμη θερμοκρασία ενός υπεραγωγίμου υλικού.

Η τιμή της θερμοκρασίας  $T_c$  είναι γνωστή από την εξίσωση:

$$T_c = T_{c1} + \Delta T_{c/2} = T_{c1} + (T_{c2} - T_{c1}) / 2,$$

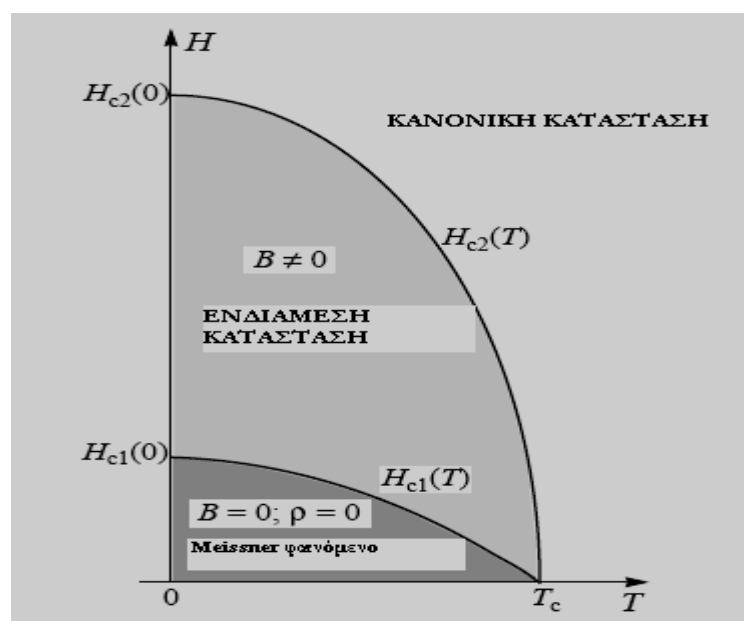
όπου  $\Delta T_c, T_{c2}, T_{c1}$  είναι το εύρος της μετάπτωσης, το άνω όριο της κρίσιμης θερμοκρασίας και το κάτω όριο αντίστοιχα. Η συμπεριφορά των υπεραγωγών είναι διαφορετική στο συνεχές και στο εναλλασσόμενο ρεύμα. Συγκεκριμένα οι **υπεραγωγοί παρουσιάζουν μηδενική αντίσταση μόνο στο συνεχές ρεύμα, DC**. Στα εναλλασσόμενα ρεύματα, AC, παρατηρήθηκε ότι όσο υψηλότερης συχνότητας είναι το ρεύμα τόσο υψηλότερη είναι και η ηλεκτρική αντίσταση  $R$ , που παρουσιάζει ο υπεραγωγός, οπότε η χρήση των υπεραγωγών πρέπει να γίνεται σε χαμηλές συχνότητες (low frequency) αν θέλουμε το πεδίο εφαρμογών μας να είναι στην κατηγορία των AC ρευμάτων.

### 1.8.3 Κρίσιμη ένταση του ρεύματος $I_c$ (critical current)

Βασικό επίσης χαρακτηριστικό των υπεραγωγίμων υλικών, είναι ότι καταστρέφεται η υπεραγωγιμότητά τους, δηλ. παρουσιάζουν ηλεκτρική αντίσταση, με την επίδραση ηλεκτρικών ρευμάτων και μαγνητικών πεδίων πάνω από μία χαρακτηριστική τιμή που αναφέρεται ως κρίσιμο ρεύμα ή κρίσιμο μαγνητικό πεδίο.

Θεωρητικά ο υπεραγωγός εμφανίζει μηδενική σχεδόν ηλεκτρική αντίσταση, και συνεπώς θα μπορούσαμε να εφαρμόσουμε υψηλής τιμής ρεύματα χωρίς να καταστρέψουμε τον αγωγό αφού δεν θα αναπτυσσόταν υψηλή θερμοκρασία που θα τον έλιωνε. Η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται μόλις το ρεύμα ξεπεράσει κάποια τιμή έντασης ρεύματος χαρακτηριστική για κάθε υπεραγωγό.

Η ένταση αυτή του ρεύματος ορίζεται ως η **κρίσιμη ένταση του ρεύματος  $I_c$  ή απλά το κρίσιμο ρεύμα  $I_c$** . Η τιμή αυτή του  $I_c$  είναι η μεγαλύτερη τιμή από τις τιμές που αντέχει ο κάθε αγωγός, χωρίς να καταστραφεί (σχήμα 1.16). Βέβαια στην μέγιστη τιμή του ρεύματος αντιστοιχεί και μία μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που μπορεί να μεταφέρει ο



**Σχήμα 1.16.** Καμπύλες της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $H$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , στους υπεραγωγούς τύπου II. Διακρίνονται οι τρεις καταστάσεις της υπεραγωγιμότητας, της ενδιάμεσης κατάστασης και της κανονικής κατάστασης



αγωγός και αυτή περίπου είναι  $J_{\max}=1000\text{A}/\text{mm}^2$ . Εξαιρετικά υψηλή τιμή, που φανερώνει το μέγεθος του μεταφερομένου ρεύματος. Η τιμή ανά τετραγωνικό εκατοστό είναι  $J_{\max} = 100.000 \text{ A}/\text{cm}^2 = 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ .

Πράγματι σε πρακτικό επίπεδο αυτή η πυκνότητα ρεύματος σημαίνει ότι στην υπεραγώγιμη κατάσταση και στην χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας του υπεραγωγού μεταφέρεται ένα τεράστιο ρεύμα, με εξαιρετικότερες προοπτικές εφαρμογών σε μεταφορά ενέργειας. Χαρακτηριστική της αξιοπιστίας των υπεραγωγών για μεταφορά ρευμάτων 100 φορές ισχυρότερων και κυρίως χωρίς απώλειες ενέργειας, είναι το Program Plan FY 2005-2009, με τίτλο ‘Superconductivity for Electric Systems’, του Υπουργείου Ανάπτυξης των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Ιανουάριος 2005) [1.35].

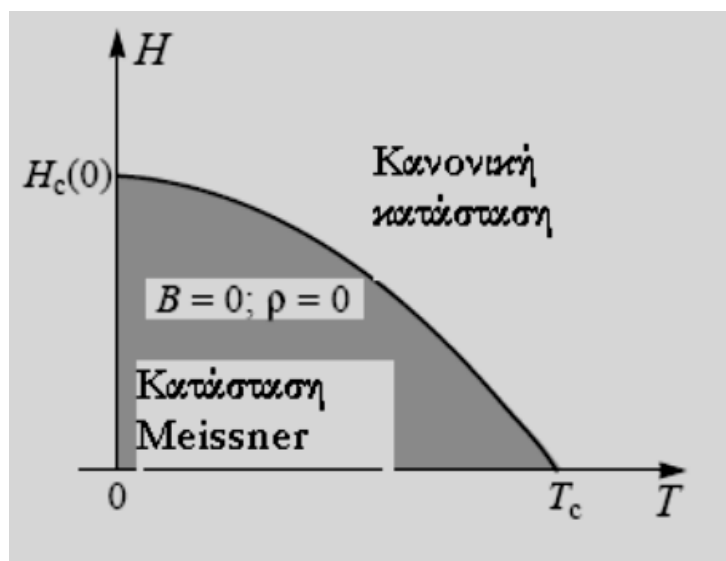
#### 1.8.4 Κρίσιμο μαγνητικό πεδίο $H_c$ (critical magnetic field)

Ως **κρίσιμο μαγνητικό πεδίο  $H_c$** , ορίζεται η μικρότερη τιμή του μαγνητικού πεδίου που απαιτείται ώστε δείγμα που βρίσκεται στην κατάσταση της υπεραγωγιμότητας, άρα και κατάλληλης θερμοκρασίας, για να καταστραφεί η υπεραγωγιμότητά του και να επανέλθει στην κανονική του κατάσταση.

Η εξίσωση που αποτελεί την συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου  $H_c$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , δίνεται από την παρακάτω σχέση: (σχήμα 1.17)

$$H_c(T) = H_c(T=0) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Το  $H_c(T=0)$  είναι η μέγιστη τιμή του μαγνητικού πεδίου, στην οποία είναι το υλικό υπεραγώγιμο αφού έχει αποκτήσει πρώτα την υπεραγώγιμη κατάσταση. Η χαρακτηριστική αυτή τιμή του πεδίου



*Σχήμα 1.17. Σχηματική παράσταση της εξάρτησης της έντασης  $H_c(T)$  του μαγνητικού πεδίου από την θερμοκρασία*

έχει δύο τιμές χαρακτηριστικές τις  $H_{c1}(0), H_{c2}(0)$  και η κάθε μία εκφράζει την κατάσταση της μετάβασης από την υπεραγωγιμότητα στην κατάσταση την κανονική ή την ενδιάμεση μεταξύ των  $H_{c1}(0)$  και  $H_{c2}(0)$  με την αύξηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου φυσικά (σχήμα 1.16 και 1.17).

Είναι φανερό ότι το κρίσιμο ρεύμα καθώς και το κρίσιμο πεδίο εξαρτώνται από την θερμοκρασία όπως ήδη έχει παρουσιαστεί στην παράγραφο 1.5 το διάγραμμα T-B-J σε υπεραγωγό τύπου II (Φαινόμενο Meissner, σχήμα 1.10ε). Σε θερμοκρασίες που είναι μικρότερες από την κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , οι τιμές των άλλων δύο παραμέτρων  $H$  και  $I$  είναι αρκετά υψηλές, ενώ όταν φθάνει η θερμοκρασία ακριβώς την κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , δηλ.  $T = T_c$  οι τιμές των άλλων παραμέτρων  $H$  και  $I$ , μειώνονται αισθητά. Σε θερμοκρασία ίση με το μισό της κρίσιμης  $T = T_c/2$  τα  $I_c$  και  $H_c$  παίρνουν τις μέγιστες δυνατές τιμές τους  $I_{cmax}$  και  $H_{cmax}$ , δηλαδή  $I_{cmax} = I_c(T = T_c/2)$  και  $H_{cmax} = H_c(T = T_c/2)$ .

## 1.9 Χαρακτηριστικά μήκη Υπεραγωγιμότητας

### 1.9.1 Γενικά για τα χαρακτηριστικά μήκη υπεραγωγιμότητας.

Εκτός από τα χαρακτηριστικά μεγέθη της  $T_c$ , το κρίσιμο ρεύμα  $I_c$  και το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο  $H_c$ , το **βάθος διείσδυσης**  $\lambda$  και το **μήκος συνοχής**  $\xi$  αποτελούν δύο χαρακτηριστικά της υπεραγωγιμότητας.

### 1.9.2 Βάθος διείσδυσης $\lambda$ (penetration depth)

Ο τρόπος με τον οποίο ένας υπεραγωγός αποβάλλει ή απωθεί από το εσωτερικό του ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, σύμφωνα με το φαινόμενο **Meissner**, γίνεται με την δημιουργία ενός επίμονου **υπερρεύματος (supercurrent)** πάνω στην επιφάνειά του, το οποίο ακριβώς απωθεί το εφαρμοζόμενο πεδίο μέσα από τον υπεραγωγό. Η θεώρηση αυτή μας θυμίζει την θεωρία του **Abrikosov** που διατυπώθηκε λίγα χρόνια αργότερα. Αυτό το επιφανειακό ρεύμα ρέει σε ένα πολύ λεπτό στρώμα πάχους  $\lambda$ , το οποίο ονομάζεται **βάθος διείσδυσης  $\lambda$  (penetration depth)**. Η ύπαρξη αυτού του μεγέθους προβλέφθηκε θεωρητικά από τους αδελφούς **F. London και H. London [1.34]** και επιβεβαιώθηκε αργότερα πειραματικά από τους πειραματικούς επιστήμονες. Το **βάθος διείσδυσης  $\lambda$**  αναφέρεται στο εκθετικά μειούμενο μαγνητικό πεδίο στην επιφάνεια ενός υπεραγωγού και συνδέεται με την πυκνότητα των υπεραγωγίων ηλεκτρονίων στο υλικό. Επίσης στο φαινόμενο **Meissner** η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας για την υπεραγωγίμη κατάσταση στο σύστημα CGS είναι  $\chi = -1/4\pi$ , ενώ στο σύστημα SI, είναι  $\chi = -1$ .

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός μετάλλου περιγράφεται από το νόμο του Ohm  $\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E}$  στην κανονική του κατάσταση ενώ για να περιγράψουμε την αγωγιμότητα και το φαινόμενο Meissner στην υπεραγώγιμη κατάσταση με τον νόμο του Ohm κάνουμε την εξής υπόθεση:

«Θεωρούμε ότι στην υπεραγώγιμη κατάσταση η πυκνότητα ρεύματος είναι ευθέως ανάλογη του ανυσματικού δυναμικού  $A$  του μαγνητικού πεδίου δηλ  $\mathbf{J} = \sigma \cdot A$ , όπου  $B = \text{curl } A$  και η σταθερά αναλογίας  $\sigma$  έχει τιμή  $-c/4\pi\lambda_L^2$  σε μονάδες CGS, και  $-1/\mu_0\lambda_L^2$  σε μονάδες SI γράφουμε»

Όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός και  $\lambda = \lambda_{\text{London}} = \lambda_L$  είναι μια **σταθερά με διαστάσεις μήκους**. Έτσι η πυκνότητα του ρεύματος  $\mathbf{J}$  γράφεται σε σχέση με το ανυσματικό δυναμικό  $\mathbf{A}$ : (στα δύο συστήματα μέτρησης CGS και SI)

$$\text{(CGS)} \quad \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A} \quad \text{(SI)} \quad \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{A} \quad (1)$$

Η σχέση (1) είναι και η **εξίσωση London**, την οποία εκφράζουμε και με το **curl** και των δύο μερών των εξισώσεων (1):

$$\text{(CGS)} \quad \text{curl } \mathbf{J} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \text{curl } \mathbf{A} \quad \text{(SI)} \quad \text{curl } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (2)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι  $\mathbf{B} = \text{curl } \mathbf{A}$  έχουμε:

$$\text{(CGS)} \quad \text{curl } \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad \text{(SI)} \quad \text{curl } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (2')$$

Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις 1 και 2, η εξίσωση London οδηγεί στο φαινόμενο Meissner ενώ η εξίσωση Maxwell εκφράζει το φαινόμενο σε κανονικές συνθήκες και χωρίς άλλες παραμέτρους:

$$\text{(CGS)} \quad \text{curl } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad \text{(SI)} \quad \text{curl } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}_0 \quad (3)$$

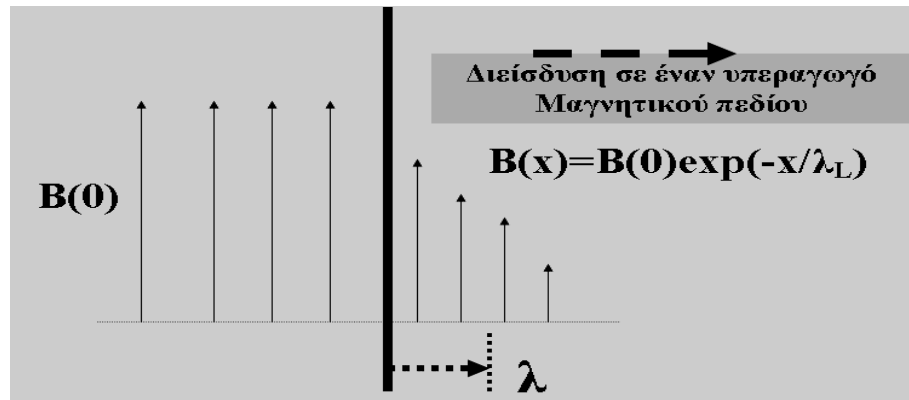
Το curl και των δύο τμημάτων της εξίσωσης μας δίνει τελικά σε κάθε ένα από τα δύο συστήματα :

$$\text{(CGS)} \quad \text{curl } (\text{curl } \mathbf{B}) = -\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \text{curl } \mathbf{j} \quad (4)$$

$$\text{(SI)} \quad \text{curl } (\text{curl } \mathbf{B}) = -\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \text{curl } \mathbf{j} \quad (4')$$

Οι σχέσεις (3) και (4) δίνουν ειδικά για ένα υπεραγωγό:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mathbf{B} / \lambda_L^2 \quad (5)$$



**Σχήμα 1.18.** Διείσδυση ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σ' ένα ημιάπειρο υπεραγωγό. Το βάθος διείσδυσης  $\lambda$  ορίζεται σαν η απόσταση στην οποία το πεδίο ελαττώνεται κατά το συντελεστή  $e^{-1}$ . Τυπικά,  $\lambda \approx 500 \text{ \AA}$  σ' ένα καθαρό υπεραγωγό.

Η εξίσωση (5) ισχύει φυσικά για το φαινόμενο Meissner κατά την διάρκεια της υπεραγωγίμης κατάστασης του υλικού. Η λύση της εξίσωσης  $B(\mathbf{r}) = B_0 = \text{σταθερά}$  (constant), δεν μπορεί να είναι λύση του μαγνητικού πεδίου για τον υπεραγωγό. Εξαίρεση αποτελεί η λύση όπου το  $B_0$  είναι μηδέν, που προκύπτει όταν

- ο παράγοντας  $\nabla^2 B_0$  είναι μηδέν και
- ο παράγοντας  $B_0/\lambda_L^2$  δεν είναι μηδενικός.

Τότε συμπεραίνουμε εύκολα ότι το μαγνητικό πεδίο  $B_0$  πρέπει να είναι μηδενικό, ώστε η εξίσωση (5) να δίνει τελικά μηδενικό αποτέλεσμα.

Φυσικά το ίδιο αποτέλεσμα επαληθεύεται από την εξίσωση (3), διότι αν το  $\mathbf{j} = 0$  και η μαγνητική επαγωγή  $\mathbf{B}$  πρέπει να είναι μηδενική,  $\mathbf{B} = 0$ . Επίσης ένα ομοιόμορφο μαγνητικό πεδίο δεν μπορεί να υπάρχει σ' ένα υπεραγωγό αφού όπως γνωρίζουμε το μαγνητικό πεδίο στην καθαρά υπεραγωγίμη κατάσταση ελαττώνεται στο εσωτερικό του και μάλιστα εκθετικά έως τον μηδενισμό του, καθώς πηγαίνουμε από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό του (σχήμα 1.18). Έτσι, υποθέτουμε ότι έχουμε το μήκος ενός μονοδιάστατου υπεραγωγού, απεριόριστης διάστασης, στον θετικό άξονα του  $x$ , ότι η φορά του πεδίου και της μαγνητικής του επαγωγής  $\mathbf{B}$  είναι παράλληλη με την εξωτερική επιφάνεια του υπεραγωγού και ότι το πεδίο έχει την οριακή μέγιστη τιμή  $B(0)$  στην εξωτερική επιφάνεια του υπεραγωγού. Μία προσεγγιστική συνάρτηση που προσδιορίζει την εκθετική μείωση του πεδίου στο εσωτερικό του υπεραγωγού μπορεί να δοθεί από την εξίσωση:

$$B(x) = B(0) \cdot \exp(-x/\lambda_L) = B(0) \cdot e^{-(x/\lambda_L)} \quad (6)$$

Όπου  $B(0)$  είναι το μαγνητικό πεδίο ακριβώς στην επιφάνεια του υπεραγωγού,

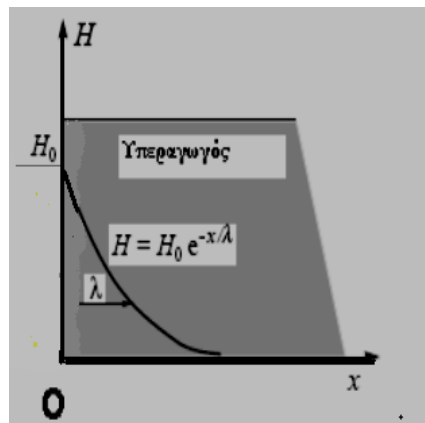
$x$  είναι η απόσταση από την επιφάνεια κάποιου σημείου στο εσωτερικό του υπεραγωγού και

$\lambda$  είναι η παράμετρος του βάθους διείσδυσης με τιμές συνήθεις μεταξύ των 1 και 100nm.

Η συνάρτηση αυτή του μαγνητικού πεδίου είναι μια κατά προσέγγιση λύση των εξισώσεων 3,4,5 που περιγράφουν γενικά την κατάσταση του φαινομένου **Meissner** και την εν γένει εξασθένηση της τιμής του πεδίου στο εσωτερικό του υπεραγωγού.

Τι προσδιορίζει όμως ο παράγοντας  $\lambda$  ή  $\lambda_L$ :

Είναι ορατό και από το αντίστοιχο σχήμα 1.17, ότι ο παράγοντας  $\lambda_L$  <<μετράει ουσιαστικά>> το βάθος διεισδύσεως του μαγνητικού πεδίου στον υπεραγωγό και είναι γνωστό και σαν **βάθος διεισδύσεως  $\lambda_L$  ή απλά βάθος διεισδύσεως London ή χαρακτηριστικό μήκος  $\lambda$  ή απλά  $\lambda$  της εξίσωσης London**. Η εξάρτηση του βάθους διείσδυσης  $\lambda_L$  ή  $\lambda$  ή  $\lambda(T)$  ως συνάρτηση από την θερμοκρασία δίνεται από την σχέση:



*Σχήμα 1.19. Βάθος διείσδυσης  $\lambda$  (penetration), του μαγνητικού πεδίου στο υπεραγώγιμο δείγμα και εξίσωση μαγνητικής επαγωγής σε συνάρτηση με το  $\lambda$*

$$\lambda = \lambda(T) = \lambda(T=0) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (7) \quad \text{ή} \quad \lambda = \lambda(T) = \lambda(0) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (7')$$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (7) το  $\lambda$  εξαρτάται από την θερμοκρασία και τείνει στο άπειρο όταν η θερμοκρασία  $T$ , τείνει να προσεγγίσει στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_C$ , αφού ο παράγοντας  $T/T_C \rightarrow 1$  (τείνει στην μονάδα). Ομοίως, το βάθος διείσδυσης προσεγγίζει το  $\lambda(0)$  όταν η θερμοκρασία  $T$ , τείνει στο μηδέν  $T \rightarrow 0$ , δηλ.:

$$\lambda = \lambda(T) = \lambda(0) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \rightarrow \lambda(0) \quad (8)$$

Είναι όμως η θεωρία αυτή σε πλήρη αντιστοιχία με τα πειραματικά δεδομένα ή ως συνήθως η γενικότητα ξεπερνάει την μερική περίπτωση και απαιτείται κάτι παραπάνω; Βέβαια αν πάρουμε τις πραγματικές τιμές του  $\lambda$  (ή τα πραγματικά βάθη διεισδύσεως) δεν περιγράφονται ακριβώς μόνο από το  $\lambda_L$ , γιατί η εξίσωση London όπως παρουσιάστηκε είναι υπερβολικά απλοποιημένη.

Ο παράγοντας  $\lambda$  από την εξίσωση (1) του London και την εξίσωση (2) μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της μάζας  $m$ , του φορτίου  $q$  και της συγκέντρωσης  $n$  του σωματιδίου με τη σχέση:

$$\lambda = \lambda_L = (mc^2/4\pi nq^2)^{1/2} \quad (9)$$

Τιμές για το ενδογενές μήκος συνάφειας  $\xi_0$ , αλλά και για το βάθος διεισδύσεως  $\lambda$  καθώς και για τον λόγο των δύο μεγεθών, για κάθε μέταλλο δίνονται στον Πίνακα 1.2.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2** Υπολογισμένο Ενδογενές Μήκος Συνάφειας  $\xi_0$  και Βάθος Διεισδύσεως London  $\lambda_L$ , στην θερμοκρασία του Απόλυτου Μηδενός δηλ  $T=0^\circ K$  σε σειρά μετάλλων [1.37]

Μέταλλο	Ενδογενές Μήκος Συνάφειας Pippard, $\xi_0$ , σε $10^{-6}$ cm	Βάθος Διεισδύσεως London, $\lambda_L$ , σε $10^{-6}$ cm	Λόγος των μεγεθών $\xi_0/\lambda_L$
Zn	23.	3.4	6.2
Al	160.	1.6	100.
Pb	8.3	3.7	2.2
Cd	76.	11.0	6.9
Nb	3.8	3.9	0.98

Ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, με μέγιστη τιμή του  $B(0)$ , θα διεισδύσει σε ένα λεπτό φιλμ σχεδόν ομοιόμορφα εάν το πάχος  $d$  είναι πολύ μικρότερο από  $\lambda_L$ ,  $d \ll \lambda_L$ . Αυτός είναι και ο λόγος που σε ένα λεπτό φιλμ δεν είναι πλήρες το φαινόμενο Meissner αφού δεν πληρούται η παραπάνω συνθήκη. Σε αυτή την κατάσταση το επαγόμενο πεδίο  $B$  είναι πολύ μικρότερο από το  $B(0)$ , δηλ  $B \ll B(0)$ , και λόγω της επίδρασης του  $B(0)$  στην πυκνότητα ενέργειας της υπεραγωγίμης καταστάσεως, φαίνεται ότι η (6) δεν ισχύει και επομένως πρέπει το κρίσιμο πεδίο  $H_c$  (ή το  $B_c$ ) των λεπτών φιλμς σε παράλληλα μαγνητικά πεδία πρέπει να είναι πολύ μεγάλο.

### 1.9.3 Μήκος Συνάφειας $\xi$ (Coherence length)

**Μήκος Συνάφειας  $\xi$  (Coherence length)** ονομάζουμε την μικρότερη απόσταση στην οποία υφίσταται η έννοια της υπεραγωγιμότητας και ορίζεται ως η απόσταση στην οποία τα ζεύγη Cooper παραμένουν συσχετισμένα.

Στους υπεραγωγούς που δεν ανήκουν στο κυβικό σύστημα και ειδικά στους HTS υπεραγωγούς τα βάθη διείσδυσης  $\lambda$  είναι ανισότροπα και επιπλέον εξαρτώνται από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση και την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου καθώς και από την επιφάνεια του δείγματος. Κλασσικές τιμές του  $\lambda$  γι' αυτούς είναι περίπου από 1 έως 100nm, όπως πχ. συμβαίνει στους υπεραγωγούς του συστήματος Y123.

Ας υποθέσουμε ότι η κυματική συνάρτηση είναι συνεχής στο όριο μεταξύ του υπεραγωγίμου και του μη υπεραγωγίμου φορέα, η πυκνότητα των υπεραγωγίμων φορέων είναι από 0 έως  $n_s$  σε μία μέση απόσταση  $\xi$ , που εξαρτάται από φύση του υλικού. Η απόσταση αυτή ονομάζεται **μήκος**

**συναχής ή συνάφειας.** Αν η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων του υλικού είναι  $l \ll \xi_0$ , τότε λέμε ότι ο υπεραγωγός βρίσκεται σε οριακή κατάσταση, όπως τα μέταλλα που είναι ψυχρηλατημένα. Αποδεικνύεται τότε ότι το  $\xi \approx 1$ . Κάθε ατέλεια του υλικού σε μήκος πιο μεγάλο από το μήκος συναχής  $\xi$ , αλλάζει τις υπεραγωγίμες ιδιότητες του υλικού προς την κανονική συμπεριφορά και το φαινόμενο αυτό είναι εντονότατο στους HTS υπεραγωγούς. Σε κάθε μαγνητικό πεδίο υπάρχουν δύο όροι της επιφανειακής ενέργειας αντίθετοι, από τους οποίους ο ένας οφείλεται στην ενέργεια μαγνητικού πεδίου και ο άλλος στην ελεύθερη ενέργεια (ή ενέργεια Gibbs) της υπεραγωγίμης συμπεριφοράς του υλικού. Από την σχετική **θεωρία Ginzburg-Landau** αποδεικνύεται ότι αν ο λόγος  $k$  που ορίζεται από την σχέση:

$$k = \lambda(T) / \xi(T)$$

πάρει την τιμή  $k > 1/\sqrt{2}$  δηλ.  $\lambda(T) / \xi(T) > 1/\sqrt{2}$

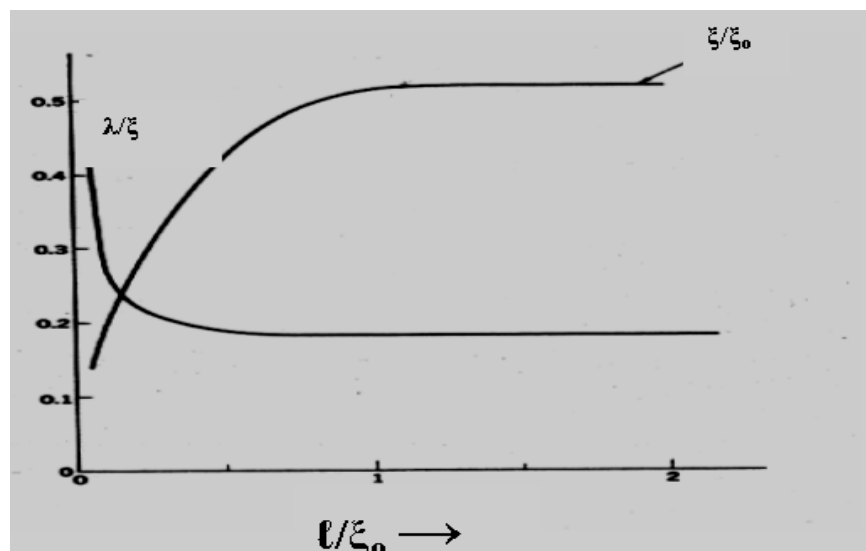
τότε η καθαρή επιφανειακή ενέργεια είναι αρνητική και ο υπεραγωγός είναι τύπου II.

Εάν είναι  $k < 1/\sqrt{2}$  δηλ.  $\lambda(T) / \xi(T) < 1/\sqrt{2}$

τότε η καθαρή επιφανειακή ενέργεια είναι θετική και ο υπεραγωγός είναι τύπου I.

Οι συντελεστές  $\lambda$  και  $\xi$  έχουν παρόμοια εξάρτηση από την θερμοκρασία, ενώ το  $k$  ως το πηλίκο τους, είναι ανεξάρτητο από την θερμοκρασία.

Το **βάθος διείσδυσης London**  $\lambda_L$  είναι ένα θεμελιώδες μήκος, που χαρακτηρίζει ένα υπεραγωγό, ενώ ένα άλλο μήκος εξίσου σημαντικό είναι το **μήκος συνάφειας**  $\xi$ , αφού είναι ένα **μέτρο της αποστάσεως μέσα στην οποία δεν μπορεί να μεταβάλλεται δραστικά ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο.**



**Σχήμα 1.20.** Το βάθος διείσδυσης  $\lambda$  και το μήκος συνάφειας  $\xi$  σαν συνάρτηση της μέσης ελεύθερης διαδρομής  $l$  των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στην κανονική κατάσταση.

Είναι γνωστό ότι η εξίσωση London:

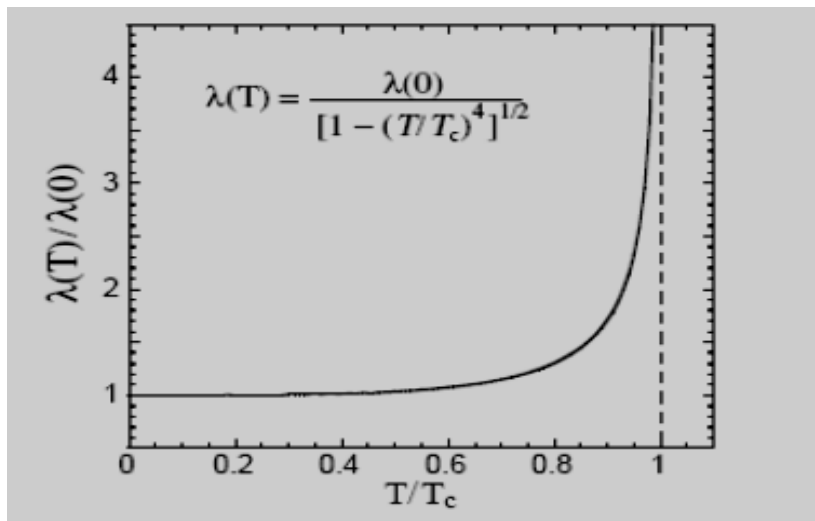
$$(CGS) \quad \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A} \quad \text{και} \quad (SI) \quad \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{A}$$

είναι μια εξίσωση, που συνδέει την πυκνότητα ρεύματος  $\mathbf{j}$  σ' ένα σημείο  $\mathbf{r}$  με το ανυσματικό δυναμικό  $\mathbf{A}$ , στο ίδιο σημείο.

Δεδομένου ότι η συνάρτηση της πυκνότητας  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  εξαρτάται από το  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , το ρεύμα ακολουθεί ακριβώς κάθε μεταβολή του διανυσματικού δυναμικού. Ως εκ τούτου το μήκος συνάφειας  $\xi$  είναι ένα μέτρο της περιοχής, όπου πρέπει να πάρουμε τη μέση τιμή του  $\mathbf{A}$  για να βρούμε το  $\mathbf{j}$ . Είναι επιπλέον και ένα μέτρο της ελάχιστης εντάσεως μεταξύ ενός κανονικού υλικού και ενός υπεραγωγού.

Η διαμόρφωση μιας ιδιοσυναρτήσεως αυξάνει την κινητική ενέργεια γιατί η διαμόρφωση αυξάνει το ολοκλήρωμα της  $\mathbf{d}^2\phi/d\mathbf{x}^2$  και περιορίζει την μεταβολή της  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  έτσι ώστε η επιπλέον ενέργεια να είναι μικρότερη από την ενέργεια σταθεροποίησης της υπεραγωγίμης καταστάσεως. Με βάση αυτήν την υπόθεση προκύπτει το μήκος συνάφειας  $\xi$  στο απόλυτο μηδέν ( $T=0$ ) καθώς συγκρίνουμε το επίπεδο κύμα  $\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$  με την ισχυρά διαμορφωμένη κυματοσυνάρτηση:

$$\phi(\mathbf{x}) = 2^{-\frac{1}{2}} (e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{x}} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}) \quad (2)$$



Σχήμα 1.21. Εξάρτηση του βάθους διείσδυσης  $\lambda(T)$  από την θερμοκρασία  $T$ .

Η πυκνότητα πιθανότητας που συνδέεται με το επίπεδο κύμα είναι ομοιόμορφη στο χώρο:

$$\psi^*\psi = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} = 1$$

και η συνάρτηση  $\phi^*\phi$  είναι διαμορφωμένη με το κυματόνυσμα  $\mathbf{q}$ :



$$\varphi^* \varphi = \frac{1}{2} (e^{-i(k+q)x} + e^{-ikx}) (e^{i(k+q)x} + e^{ikx}) = \frac{1}{2} (2 + e^{iqx} + e^{-iqx}) = 1 + \cos qx \quad (3)$$

Η κινητική ενέργεια του κύματος  $\psi(x)$  είναι  $E_{\text{κιν}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ , ενώ η κινητική ενέργεια της διαμορφωμένης κατανομής πυκνότητας είναι μεγαλύτερη, γιατί:

$$\int dx \varphi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \phi = \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) [(k+q)^2 + k^2] \cong \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} kq \quad (4)$$

όπου παραλείψαμε το  $q^2$  ως αμελητέα ποσότητα, γιατί  $q \ll k$  και το  $q^2 \ll k$  δηλ  $q^2 \rightarrow 0$ .

Η αύξηση της ενέργειας που χρειάζεται για διαμόρφωση είναι  $\hbar^2 kq / 2m$  και φυσικά εάν αυτή η αύξηση είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα  $E_g$ , η υπεραγωγιμότητα δεν θα υφίσταται, επειδή η κρίσιμη τιμή του κυματανύσματος διαμόρφωσης  $q_0$  δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F q_0 = E_g \quad (5)$$

Ορίζοντας αυθαίρετα ένα μήκος συνάφειας  $\xi_0$  (το οποίο το θεωρούμε ενδογενές), που συνδέεται με την κρίσιμη διαμόρφωση με τη σχέση  $\xi_0 = 1/q_0$ , αντικαθιστώντας στην προηγούμενη εξίσωση λύνουμε ως προς τον παράγοντα που θεωρήσαμε ως ενδογενή του συστήματος μας, οπότε:

**Πίνακας 1.2.** Κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , το μήκος διείσδυσης  $\lambda(0)$ , το μήκος συνάφειας  $\xi(0)$  και το πάνω κρίσιμο πεδίο  $H_{c2}$  για υπεραγωγό τύπου II.

Υπεραγωγός	$T_c$ (K)	$\lambda(0)$ ( $\text{\AA}$ )	$\xi(0)$ ( $\text{\AA}$ )	$H_{c2}(T)$
Nb	9.2	450	380	0.2
NbTi	9.5	1600	50	14
NbN	16	2000	50	16
Nb <sub>3</sub> Sn	18.4	800	35	24
Nb <sub>3</sub> Ge	23	-	35	38
Ba <sub>0.6</sub> K <sub>0.4</sub> BiO <sub>3</sub>	31	2200	35	32
MgB <sub>2</sub>	39	850	37	39
UPt <sub>3</sub>	0.5	7800	200	2.8
UBe <sub>13</sub>	0.9	3600	170	8
URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1.2	-	130	8
CeIrIn <sub>5</sub>	0.4	5300	250	1.0
CeCoIn <sub>5</sub>	2.3	-	80	11.9
TmNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	11	800	150	10
LuNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	16	760	70	7
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	19.5	~4800	35	~30
Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	30	~4200	30	~55
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	93	1450	13	150
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	135	1770	13	190

$$\xi_0 = \hbar^2 k_F / 2mE_g = \hbar v_F / 2 E_g \quad (6)$$

Στην σχέση αυτή φαίνεται ξεκάθαρα ότι υπάρχει εξάρτηση από τα ενδογενή στοιχεία του συστήματός μας και άρα σωστά υποτέθηκε ότι αποτελεί η  $\xi_0$  ενδογενές χαρακτηριστικό του συστήματός μας, εξαρτώμενο από τις παραμέτρους:

$h$ , που είναι η σταθερά του Plank

$k_F$ , σταθερά

$m$ , η μάζα

$E_g$ , το ενεργειακό χάσμα του υπεραγωγού

$u_F$ , η ταχύτητα του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια Fermi.

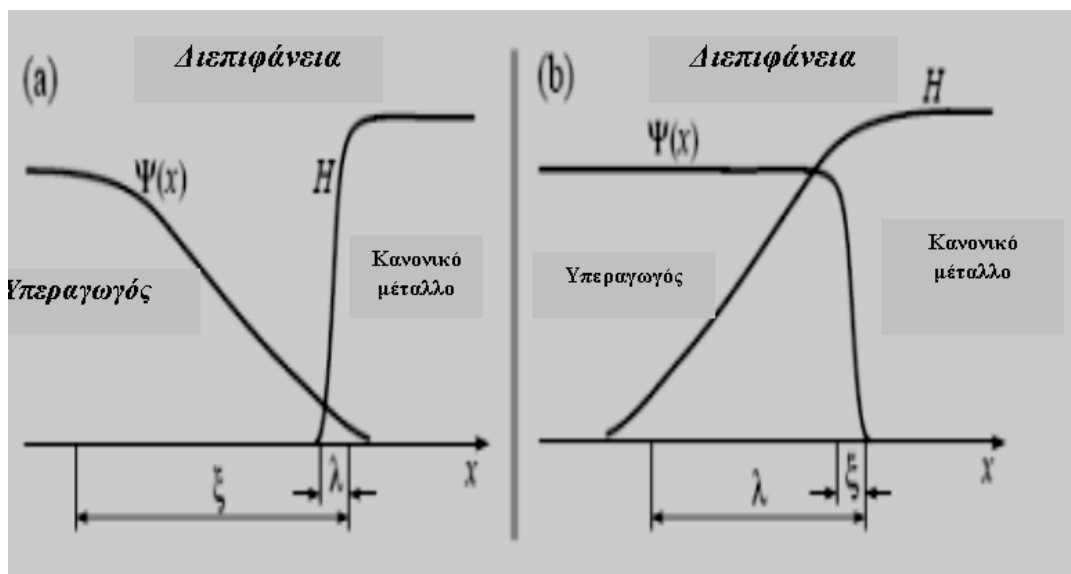
Στην κβαντική θεωρία της Υπεραγωγιμότητας του 1957, γνωστή και ως BCS [33] βρίσκουμε για τον υπολογισμό του  $\xi$  ένα παρόμοιο αποτέλεσμα με εκείνο της εξίσωσης (5), δηλ.

$$\xi_0 = 2 h u_F / \pi E_g \quad (7)$$

Οι τιμές του  $\xi_0$  που υπολογίζονται στην εξίσωση (7) δίνονται στον Πίνακα 1.2. Δεδομένου ότι το ενδογενές μήκος συνάφειας  $\xi_0$  είναι χαρακτηριστικό ενός υπεραγωγού χωρίς προσμίξεις, τότε σε μη καθαρά υλικά και σε κράματα το μήκος συνάφειας  $\xi$  είναι μικρότερο από το  $\xi_0$ .

Η συγκεκριμένη συνθήκη γίνεται αντιληπτή με ποιοτικό τρόπο, αφού σε κάθε υλικό οι ιδιοσυναρτήσεις του ηλεκτρονίου έχουν διακυμάνσεις.

Το μήκος συνάφειας  $\xi$  περιέχεται στις λύσεις των γνωστών εξισώσεων **Landau-Ginzburg**, οι οποίες άλλωστε προκύπτουν από τη θεωρία BCS καθώς περιγράφουν τη δομή του στρώματος μεταβάσεως μεταξύ κανονικής και υπεραγωγίμης φάσεως



Σχήμα 1.22. Το μήκος διείσδυσης  $\lambda(x)$  και το μήκος συνάφειας  $\xi(x)$

Βέβαια το μήκος συνάφειας  $\xi$  καθώς και το πραγματικό βάθος διείσδυσεως  $\lambda$  εξαρτάται από τη μέση ελεύθερη διαδρομή  $\ell$  των ηλεκτρονίων που μετριέται στην κανονική κατάσταση. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι όταν ο υπεραγωγός είναι πολύ ακάθατος με προσμίξεις με πολύ μικρό  $\ell$ , τότε:

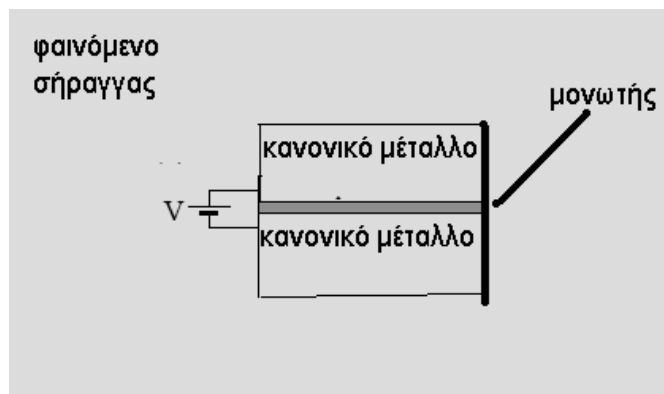
$$\xi \approx (\xi_0 \ell)^{1/2} \quad \text{και} \quad \lambda \approx \lambda_L \cdot (\xi_0 / \ell)^{1/2} = \lambda_L \cdot \xi.$$

## 1.10 Φαινόμενο Σήραγγας Απλού Σωματιδίου

Η σύνδεση δύο μετάλλων με ένα λεπτό στρώμα μονωτή της τάξης ολίγων δεκάδων Angstrom ( $\text{\AA}$ ) αποτελεί την διάταξη του φαινομένου σήραγγας [Giaever, [1.35]].

Όταν στα άκρα των δύο μετάλλων έχουν τους μία εφαρμοστεί τάση  $V$ , τότε το ρεύμα στην διάταξη αυτή είναι ανάλογο της τάσης που εφαρμόζεται και ακολουθεί τον νόμο του Ohm,  $I=V/R$ .

Βέβαια τα δύο μέταλλα διαχωρίζονται με το λεπτό στρώμα του μονωτικού μεταξύ τους (σχήμα 1.23) και καθώς η τάση αυξάνεται το ρεύμα που δημιουργείται ξεπερνάει το φράγμα δυναμικού



Σχήμα 1.23 . Υπεραγωγός-μονωτικό-υπεραγωγός

μεταξύ των μετάλλων αφού η κβαντομηχανική προβλέπει ότι υπάρχει σημαντική πιθανότητα να περάσει ένας αριθμός ηλεκτρονίων το φράγμα δυναμικού .

Όταν ένα από τα δύο, ή και τα δύο, μέταλλα γίνουν υπεραγώγιμα τότε η χαρακτηριστική καμπύλη του ρεύματος αλλάζει και από γραμμική γίνεται καμπύλη εκθετικά αυξανόμενη (σχήμα 1.24). Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως φαινόμενο σήραγγας (tunneling effect) [1.36].

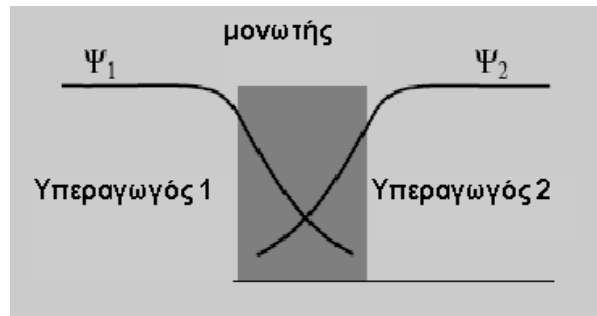
Πειραματικές μετρήσεις, έδειξαν ότι σε χαμηλές τιμές τάσης, δεν παρουσιάζεται ρεύμα στον μονωτή, ενώ αυτό αυξάνεται απότομα καθώς αυξάνουμε την τάση.

Τα πειράματα του ερευνητή I.Giaever [1.37], αποτέλεσαν την μεγαλύτερη απόδειξη ύπαρξης ενεργειακού χάσματος στους υπεραγωγούς, αφού θεωρώντας δεδομένη την ύπαρξή του στο ενεργειακό φάσμα των ηλεκτρονίων ενός υπεραγωγού, η προσπάθεια εισαγωγής  $e^-$  απαγορευμένων ενεργειών, δηλ. ενεργειών του εύρους του ενεργειακού χάσματος, οδηγούσε στην απώθησή τους.

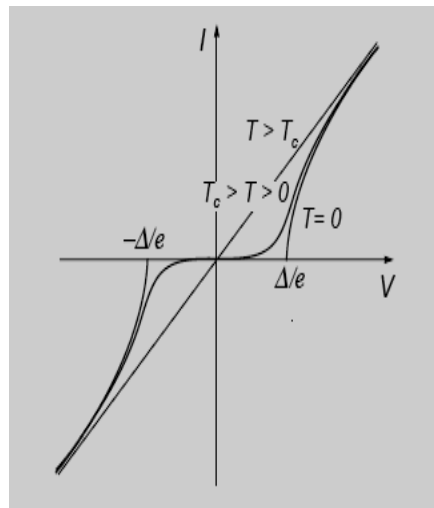
Έτσι τα ηλεκτρόνια μπορούν να εισαχθούν σε ένα υλικό μέσω μιας επαφής σήραγγας και φυσικά η σήραγγα έχει την ιδιότητα να μεταβάλλει την διαφορά δυναμικού μεταξύ του μετάλλου από το οποίο εξέρχονται τα  $e^-$  και του μετάλλου στο οποίο εισέρχονται τα  $e^-$ , ενώ συγχρόνως διατηρεί τον ρυθμό μεταφοράς αυτών των  $e^-$ . Έτσι δεχόμενοι την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος ως την αιτία του φαινομένου σήραγγας μπορούμε να πούμε τα εξής:

Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων σε έναν υπεραγωγό παρουσιάζει ένα κενό ακριβώς στο «ύψος» της ενέργειας Fermi ( $E_F$ ) δηλ. υπάρχει ένα ενεργειακό διάστημα στο οποίο δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις. Όταν εφαρμόσουμε λοιπόν μικρή τάση δεν θα

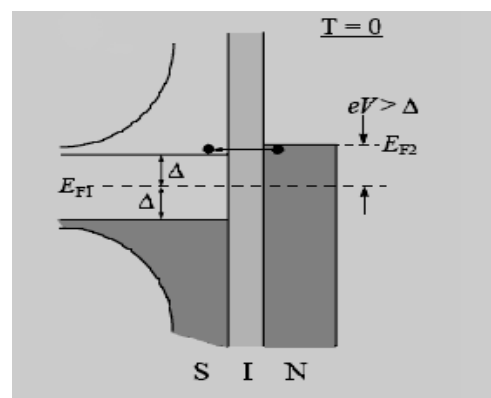
έχουμε ρεύμα γιατί η ενέργεια που προσδίδεται στα ηλεκτρόνια είναι μικρότερη της ενέργειας του χάσματος.



Σχήμα 1.24. Υπεραγωγός-μονωτικό-υπεραγωγός



Σχήμα 1.25. Χαρακτηριστική ρεύματος τάσης για μία επαφή SIN (Superconductor-Insulator-Normal Metal)

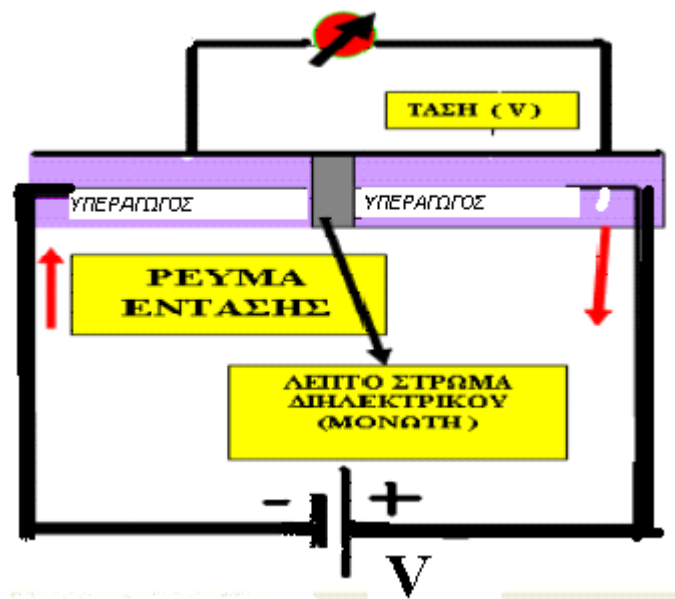


Σχήμα 1.26. Επαφή SIN (Υπεραγωγού-μονωτή-μετάλλου) όπου για  $T=0$  ισχύει  $V > \Delta/e$

Αυξάνοντας όμως την τάση, αυξάνεται και η ενέργεια των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα όταν αυτή γίνει μεγαλύτερη της ενέργειας του χάσματος να παρουσιασθεί ρεύμα διαμέσου του διηλεκτρικού (ή μονωτικού) στην σύνδεση σήραγγας. Επίσης οι συνδέσεις σήραγγας που αποτελούνται από δύο υπεραγωγούς και το ενδιάμεσο μονωτικό υλικό, δεν συμπεριφέρονται ως υπεραγωγοί και φυσικά δεν επιτρέπουν την ροή ηλεκτρονίων (ρεύματος) χωρίς την κατάλληλη τάση. Τούτο οφείλεται στον παράγοντα που ελέγχει το ρεύμα, δηλ. το διηλεκτρικό και όχι στον υπεραγωγό. [1.38]

### 1.11 Φαινόμενο Σήραγγας (Josephson) στους Υπεραγωγούς

Το **φαινόμενο σήραγγας** μέσα από ένα στρώμα μονωτή, ως ενδιάμεσο μέσο, παρατηρείται και στους υπεραγωγούς κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Η υπεραγωγιμότητα τώρα οφείλεται στην διέλευση των ζευγών ηλεκτρονίων των υπεραγωγίων και όχι των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα ανάλογα με την τάση που εφαρμόζουμε, δηλ. αν είναι DC ή AC το φαινόμενο διακρίνεται σε **φαινόμενο σήραγγας Josephson** σε υπεραγωγούς DC ή AC.



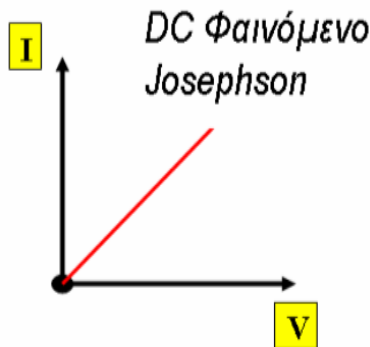
Σχήμα 1.27. DCφαινόμενο Josephson

### 1.12. DC Φαινόμενο Σήραγγας Josephson

Φορείς αγωγιμότητας στο φαινόμενο σήραγγας κανονικού μεταλλικού σώματος είναι τα **ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του μετάλλου** και όχι τα **ηλεκτρόνια Cooper**. Συνέπεια αυτού είναι η εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στα άκρα της επαφής μόνο με την εφαρμογή τάσης DC. Με την υπόθεση όμως ότι φορείς αγωγιμότητας στα υπεραγωγία υλικά είναι τα **ηλεκτρόνια Cooper**, συμπεραίνουμε ότι κατά την κίνησή τους δια μέσου της επαφής δεν θα συναντούσαν

καμιά αντίσταση. Άρα δεν θα ήταν αναγκαία η εφαρμογή τάσης DC, για να υπάρξει ρεύμα δια μέσου της επαφής.

Το **DC Φαινόμενο σήραγγας Josephson (DC Josephson effect)** βασίζεται στην εξής απλή βασική αρχή: Δύο υπεραγωγοί έρχονται σε επαφή και εφαρμόζοντας τάση στα άκρα τους εμφανίζεται **DC** ρεύμα και αν στην συνέχεια τους απομακρύνουμε ελάχιστα με μηδενικό ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο και επαναλάβουμε το πείραμα παρατηρείται DC ρεύμα. Δηλ. ένα DC ρεύμα παρατηρείται όταν οι υπεραγωγοί δεν είναι σε επαφή μεταξύ τους, αλλά χωρίζονται με ένα μέσο όπως ακόμη και ένα ελάχιστο διάκενο.



Σχήμα 1.28. Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης I-V, στο DC Φαινόμενο Josephson

Το ρεύμα αυτό εξηγείται από την κβαντομηχανική πιθανότητα να διαπεράσουν το φράγμα δυναμικού τα υπεραγωγά ηλεκτρόνια. Προκύπτει έτσι το επόμενο συμπέρασμα:

**Όταν δύο υπεραγωγοί βρίσκονται σε επαφή χωρίς την εφαρμογή DC (συνεχούς) τάσης ή μαγνητικού πεδίου στα άκρα τους ένα ρεύμα DC διαρρέει το σύστημα των δύο υπεραγωγών.**

Η **DC σύνδεση Josephson** αποτελείται από δύο υπεραγωγούς που διαχωρίζονται από ένα πολύ λεπτό στρώμα διηλεκτρικού (που αναφέρεται και ως μονωτής). Μειονέκτημα της **DC σύνδεσης Josephson** είναι ότι δεν αντέχει υψηλές τιμές ρεύματος. Στην **DC σύνδεση Josephson υπάρχει ένα** το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να την διαρρέει χωρίς την εφαρμογή τάσης και ονομάζεται **DC Josephson κρίσιμο ρεύμα**. Μετά από την τιμή αυτή η σύνδεση απαιτεί τάση για να λειτουργήσει. Το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να διαρρέει την σύνδεση Josephson χωρίς την εφαρμογή τάσης ονομάζεται **DC Josephson κρίσιμο ρεύμα**.

Το φαινόμενο της επαφής Josephson αφορά κβάντωση της ροής. Ας υποθέσουμε ότι  $\psi_1$  είναι το πλάτος πιθανότητας των ζευγών ηλεκτρονίων στο ένα μέρος της επαφής, και  $\psi_2$  ότι είναι το πλάτος στο άλλο μέρος. Ας θεωρήσουμε ότι και οι δύο υπεραγωγοί είναι όμοιοι και ότι βρίσκονται σε μηδενικό δυναμικό. Τότε η εξαρτώμενη από το χρόνο εξίσωση Schrödinger  $i\hbar(\partial\psi/\partial t)=H\psi$ , που εφαρμόζεται στα δύο πλάτη δίνει

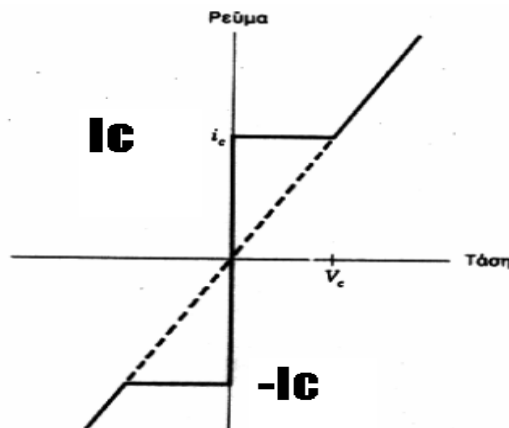
$$i\hbar \frac{\partial\psi_1}{\partial t} = h T \psi_2 \qquad i\hbar \frac{\partial\psi_2}{\partial t} = h T \psi_1 \qquad (1)$$

Όπου το  $\hbar T$  εκφράζει το φαινόμενο της συζεύξεως ηλεκτρονικού-ζεύγους ή την αλληλεπίδραση μεταφοράς κατά μήκος του μονωτή και το  $T$  συμβολίζει τη θερμοκρασία. Το  $T$ , είναι ταυτόχρονα ένα μέτρο διαρροής του  $\psi_1$  στην περιοχή 2 και του  $\psi_2$  στην περιοχή 1. Εάν ο μονωτής είναι πολύ παχύς, τότε ο παράγοντας  $T$  είναι μηδέν και δεν υπάρχει δυνατότητα διέλευσης ζεύγους. Έτσι

$$\text{αφού } \psi_1 = n_1^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_1} \quad \text{και} \quad \psi_2 = n_2^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \quad \text{έχουμε}$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \frac{1}{2} n_1^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i \psi_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT\psi_2 \quad (2)$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \frac{1}{2} n_2^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i \psi_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT\psi_1 \quad (3)$$



**Σχήμα 1.29.** Χαρακτηριστική ρεύματος  $I$ , τάσης  $V$  μίας επαφής Josephson

Πολλαπλασιάζουμε την (2) με  $n_1^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_1}$  και παίρνουμε  $\delta = \theta_2 - \theta_1$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} e^{i\delta} \quad (4)$$

Πολλαπλασιάζουμε την (3) με  $n_2^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_2}$  και παίρνουμε

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} e^{-i\delta} \quad (5)$$

Τώρα εξισώνουμε τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη της (4) και της (5):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 2T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \sin \delta \quad \frac{\partial n_2}{\partial t} = -2T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \sin \delta \quad (6)$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -T \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -T \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad (7)$$

Εάν  $n_1 \equiv n_2$ , που συμβαίνει στην περίπτωση των ταυτόσημων υπεραγωγών 1 και 2, έχουμε από τις (7) ότι:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{\partial \theta_2}{\partial t} \quad \frac{\partial(\theta_2 - \theta_1)}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

Από τις (6) βλέπουμε ότι

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = -\frac{\partial n_1}{\partial t} \quad (9)$$

Η ροή ρεύματος  $J$  είναι ανάλογη του  $\partial n_2 / \partial t$ , ή, του  $-\partial n_1 / \partial t$  και άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα από την (6) ότι το ρεύμα  $J$  των δύο ζευγών υπεραγωγών κατά μήκος της επαφής εξαρτάται από τη διαφορά φάσεως  $\delta$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = J_0 \sin \delta = J_0 \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (10)$$

όπου το  $J_0$  είναι ανάλογο της αλληλεπιδράσεως μεταφοράς  $T$ , και τα  $\theta_2$  και  $\theta_1$  είναι οι γνωστές αρχικές φάσεις. Επομένως, **η τελική ροή ρεύματος  $J_0$  είναι η μέγιστη ροή υπό μηδενική τάση που μπορεί να περάσει από την επαφή.** Εάν δεν εφαρμόζεται τάση το DC ρεύμα που θα ρέει κατά μήκος της επαφής (σχήμα 1.27) παίρνει μια τιμή μεταξύ μίας θετικής  $+J_0$  και μίας αρνητικής τιμής  $-J_0$  σύμφωνα με την τιμή της διαφοράς φάσεως  $\theta = \Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ , που είναι και το **DC φαινόμενο Josephson.**



### 1.13. AC Φαινόμενο Josephson

#### 1.13.1 Εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης AC, με συχνότητα στην κλίμακα των ραδιοσυχνοτήτων, RF (Radio frequency)

Όταν εφαρμόζουμε εναλλασσόμενη τάση AC, RF (RF=Radio Frequency=ραδιοσυχνότητα) δηλ. ένα σήμα χαμηλής τιμής συχνότητας στην κλίμακα των συχνοτήτων των ραδιοσυχνοτήτων, τότε παράγεται ένα ρεύμα DC μεταξύ της επαφής.

#### 1.13.2 Εφαρμογή συνεχούς τάσης DC

Όταν εφαρμόζουμε συνεχή τάση DC στα άκρα της επαφής τότε το ρεύμα που παράγεται στην επαφή μεταβάλλεται, δηλ. ταλαντώνεται ως ένα σήμα εναλλασσόμενης τάσης AC, ή RF (RF, Radio frequency, δηλ. σήματος στην κλίμακα συχνοτήτων της ραδιοσυχνότητας).

#### 1.13.3 Εφαρμογή συνεχούς τάσης DC μαγνητικού πεδίου

Εάν εφαρμόσουμε μία συνεχή τάση  $V$  μικρής τιμής, της τάξης μερικών  $\mu V=10^{-6}V$ , κατά μήκος της επαφής η οποία είναι ένας μονωτής μεταξύ των δύο υπεραγωγών, τότε κάποιο ζευγάρι ηλεκτρονίων δέχεται την επίδραση μιας διαφοράς δυναμικής ενέργειας  $E_{\text{δov}} = qV$  ( $q = -2e$ ,  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{Cb}$ ) και περνά από την επαφή. Αν πούμε ότι ένα ζεύγος έχει δυναμική ενέργεια  $-eV$  και ένα άλλο έχει  $eV$  οι εξισώσεις κινήσεως που προκύπτουν από τις εξισώσεις **Schrödinger**  $i\hbar(\partial\psi/\partial t)=H\psi$  που εφαρμόζεται στις δύο πλευρές :

$$i\hbar \frac{\partial\psi_1}{\partial t} = h T \psi_2 \qquad i\hbar \frac{\partial\psi_2}{\partial t} = h T \psi_1 \quad (1)$$

δίνει:

$$i\hbar \frac{\partial\psi_1}{\partial t} = hT\psi_2 - eV\psi_1 \qquad i\hbar \frac{\partial\psi_2}{\partial t} = hT\psi_1 + eV\psi_2 \quad (2)$$

Αν εργαστούμε με όμοιο τρόπο όπως και στην προηγούμενη παράγραφο θα πάρουμε τις εξισώσεις:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + in_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = ieVn_1 h^{-1} - iT(n_1 n_2) \frac{1}{2} e^{i\delta} \quad (3)$$

Η εξίσωση (3) χωρίζεται στο πραγματικό και στο φανταστικό μέρος. Το πραγματικό είναι:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 2T(n_1 n_2) \frac{1}{2} \sin \delta \quad (4)$$

ενώ το φανταστικό μέρος είναι:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \left( \frac{eV}{h} \right) - T \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad (5)$$

Για τον δεύτερο υπεραγωγό ομοίως έχουμε:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -i e V n_2 h^{-1} - i T (n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} e^{-i\delta} \quad (6)$$

απ' όπου προκύπτει :

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = -2 T (n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \sin \delta \quad (7)$$

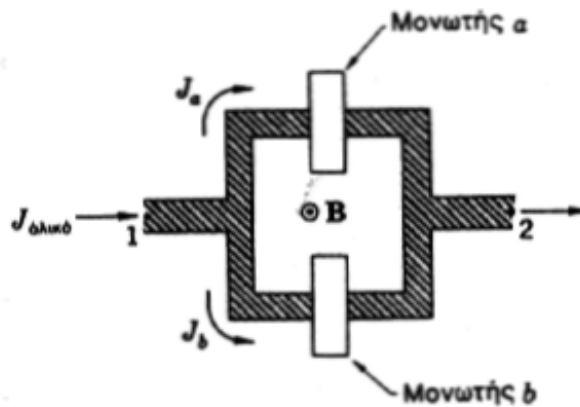
$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = - \left( \frac{eV}{h} \right) - T \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad (8)$$

Επειδή όμως  $n_1 \cong n_2$ , έχουμε:

$$\frac{\partial(\theta_2 - \theta_1)}{\partial t} = \frac{\partial \delta}{\partial t} = - \frac{2eV}{h} \quad (9)$$

Η σχετική φάση των πλατών πιθανότητας μεταβάλλεται κατά την εξίσωση:

$$\delta(t) = \delta(0) - \left( \frac{2eVt}{h} \right) \quad (10)$$



**Σχήμα 1.30.** Η διάταξη πειράματος για τη μακροσκοπική κβαντική συμβολή. Μια μαγνητική ροή περνά στο εσωτερικό του βρόγχου.

Ενώ η συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος γράφεται τελικά ως συνάρτηση των παρακάτω μεγεθών:

$$J = J_0 \sin [\delta(0) - (2eVt/h)] \quad (11)$$

Όπως προκύπτει από την (11) ρεύμα που παράγεται έχει κυκλική συχνότητα  $\omega$ :

$$\omega = 2eV/h \quad (12)$$

και συχνότητα  $\nu = f = \omega / 2\pi$ :

$$f = \omega / 2\pi = eV / \pi h \quad (13)$$

που εξαρτάται από τα  $e$ ,  $V$  και  $h$  ενώ το  $\pi = 3.14$ .

Όπως φαίνεται οι εξισώσεις και ειδικά η συχνότητα  $f$  είναι το αποτέλεσμα του ίδιου του  $ac$  φαινομένου **Josephson**. Π.χ. μία πολύ μικρή DC τάση **0.000001V=1μV** παράγει μια συχνότητα **f των 483.6 MHz**. Οι εξισώσεις (12) και (13) μας λένε ότι ένα φωτόνιο με ενέργεια **E=hω=2eV** εκπέμπεται ή απορροφάται όταν ένα ζεύγος ηλεκτρονίου διασχίζει το φράγμα. Πράγματι, μετρώντας την τάση και τη συχνότητα είναι δυνατόν να πάρουμε μια πολύ ακριβή τιμή του  $e/h$  [1.39].

## 1.14. Ενεργειακό Χάσμα στους Υπεραγωγούς και Φωτόνια

Είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος στο απόλυτο μηδέν συμπεριφέρεται ως μονωτής [1.40], και οι ταινίες αγωγιμότητας, που περιλαμβάνει υψηλότερες στάθμες ενέργειας, είναι απολύτως κενές ηλεκτρονίων, ενώ ένας τέλειος ημιαγωγικός κρύσταλλος στο απόλυτο μηδέν έχει ακριβώς τόσα ηλεκτρόνια ώστε να πληρούνται όλες οι επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες των κατώτερων ενεργειακών ταινιών δηλ των ταινιών σθένους. Με την επίδραση ενεργειακής πηγής, πχ ακτινοβολίας ή πηγής θερμότητας ή άλλης πηγής ενέργειας τα ηλεκτρόνια σθένους διεγείρονται και οδεύουν στην ταινία αγωγιμότητας. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων μέσα στην ταινία αγωγιμότητας είναι πάντα ίσος με τον αριθμό των κενούμενων ενεργειακών σταθμών της ταινίας σθένους για να πληρούται και η έννοια της ηλεκτρικής ουδετερότητας του συστήματος.

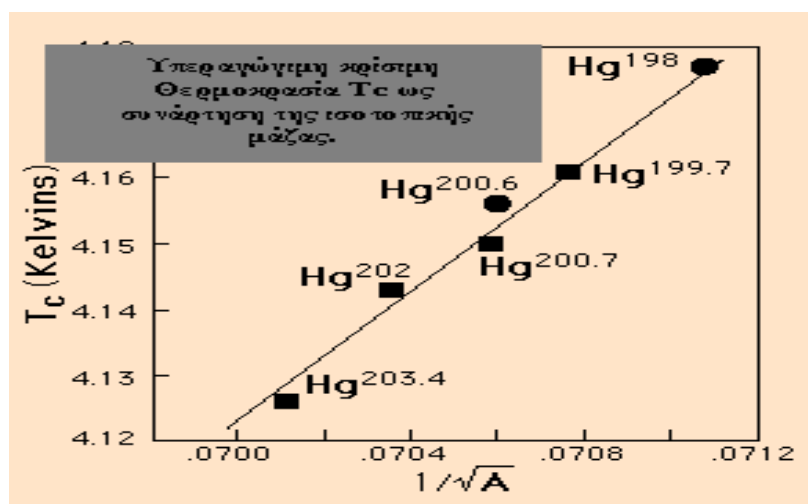


Σχήμα 1.30 Θέση της στάθμης  $E_F$ , Fermi, σε σχέση με το χάσμα και τις ταινίες αγωγιμότητας και σθένους

Το ενεργειακό χάσμα ειδικά στους υπεραγωγούς σημαίνει ότι τα φωτόνια, που έχουν την μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια του χάσματος, δεν απορροφώνται και άλλωστε σχεδόν όλα τα προσπίπτοντα φωτόνια ανακλώνται σε κάθε μέταλλο γιατί στο όριο μεταξύ κενού και μετάλλου παρουσιάζεται ασυνέχεια στη σύνθετη αντίσταση. Εξαίρεση αποτελεί ένα πολύ λεπτό φιλμ, της τάξης λίγων Å, όπου περισσότερα φωτόνια μεταφέρονται στην υπεραγωγίμη κατάσταση παρά στην κανονική κατάσταση. Επιπλέον στις ενέργειες φωτονίων, που είναι μικρότερες από το ενεργειακό χάσμα, η ειδική αντίσταση  $\rho$  ενός υπεραγωγού μηδενίζεται στο απόλυτο μηδέν. Επίσης αν  $T \ll T_c$ , η αντίσταση στην υπεραγωγίμη κατάσταση έχει ένα απόλυτο κατώφλι στο ενεργειακό χάσμα που σημαίνει ότι τα φωτόνια με μικρότερη ενέργεια βλέπουν μια επιφάνεια χωρίς αντίσταση, ενώ τα φωτόνια με μεγαλύτερη ενέργεια βλέπουν μια αντίσταση που πλησιάζει αυτήν της κανονικής καταστάσεως. Και τούτο γιατί τέτοια φωτόνια προκαλούν μεταβάσεις σε μη κατειλημμένα κανονικά ενεργειακά επίπεδα πάνω από το χάσμα. Αν όμως η θερμοκρασία αυξηθεί τότε το ενεργειακό χάσμα μειώνεται σημαντικά.

### 1.15. Εξάρτηση Ισοτοπικής Μάζας από την Θερμοκρασία

Αποδεικνύεται πειραματικά ότι η κρίσιμη θερμοκρασία όλων των υπεραγωγών μεταβάλλεται με την ισοτοπική μάζα. Σε στοιχεία που μελετήθηκαν πρώτα από όλα και ειδικά στον υδράργυρο (Hg), η κρίσιμη θερμοκρασία του μετάλλου, δηλ η  $T_c$  μεταβάλλεται από 4.185K σε 4.146K για αντίστοιχη μεταβολή της μέσης τιμής της ατομικής μάζας από 199.5 σε 203.4 μονάδες ατομικής μάζας. Αυτό δεν παρατηρήθηκε μόνο στον υδράργυρο (Hg), αλλά και σε άλλα στοιχεία, όπου είχαμε ανάλογα αποτελέσματα.



Σχήμα 1.31. Ισοτοπικό Φαινόμενο, Θερμοκρασία  $T_c$ , και το αντίστροφο της  $\sqrt{A}$ , Ισοτοπικής μάζας.

Επίσης η κρίσιμη θερμοκρασία μεταβάσεως αλλάζει ομαλά όταν αναμείξουμε διάφορα ισότοπα του ίδιου στοιχείου. Τα πειραματικά αποτελέσματα [1.41], για κάθε σειρά ισωτόπων, μπορούν να παρουσιαστούν με μια σχέση της μορφής:

$$M^a T_c = \text{σταθερά} = C \quad \text{ή} \quad T_c = C' \cdot M^{-1/2}$$

Όπου  $T_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία,  $M$  η ισοτοπική μάζα και  $\alpha$  σταθερά χαρακτηριστική του στοιχείου.

Η εξάρτηση της ισοτοπικής μάζας  $M$  από την  $T_c$  έχει σχέση με τις πλεγματικές ταλαντώσεις και άρα οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου – πλέγματος έχουν πλήρη εξήγηση σε σχέση με την δομή της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους στην υπεραγωγιμότητα. [1.42]

*Πίνακας 1.3. Πίνακας Ισοτοπικού Φαινομένου στους Υπεραγωγούς [1.41]*

<b>Πειραματικές τιμές του <math>\alpha</math> στην <math>M^a T_c = \text{σταθερά}</math>,</b>			
<b>όπου <math>M</math> είναι η ισοτοπική μάζα</b>			
<b>Ουσία</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>Ουσία</b>	<b><math>\alpha</math></b>
Zn	0.45±0.05	Ru	0.00±0.05
Cd	0.32±0.07	Os	0.15±0.05
Sn	0.47±0.02	Mo	0.33
Hg	0.50±0.03	Nb <sub>3</sub> Sn	0.08±0.02
Pb	0.49±0.02	Mo <sub>3</sub> Ir	0.33±0.03
Tl	0.61±0.10	Zr	0.00±0.05

## 1.16. Θερμοδυναμική της Υπεραγωγιμότητας

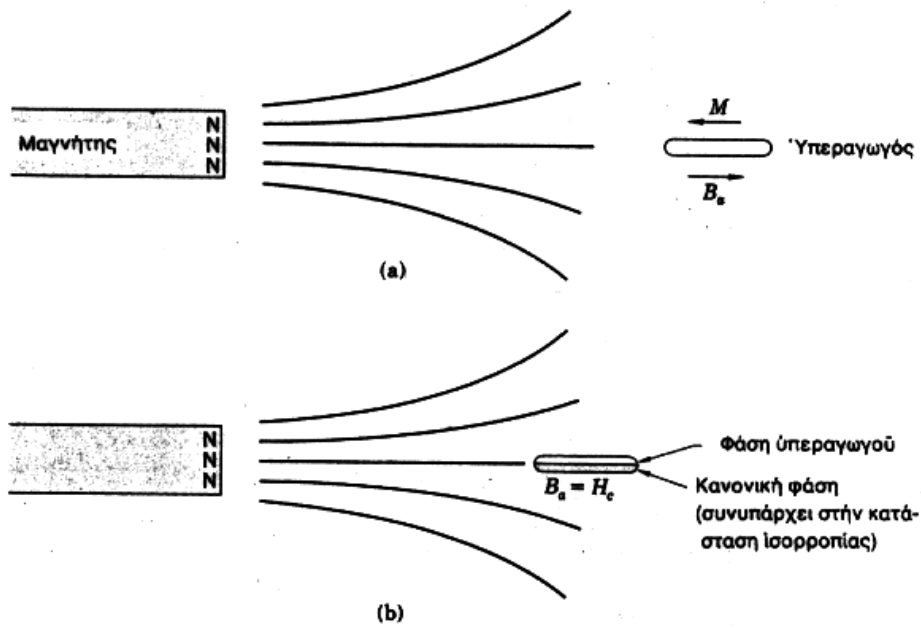
Η Θεωρητική κατανόηση των φαινομένων της υπεραγωγιμότητας, βασίζεται κυρίως στη θερμοδυναμική. Πολλά αποτελέσματα της υπεραγωγιμότητας μπορούν να περιγραφούν με τις εξής φαινομενολογικές εξισώσεις:

- 1) εξισώσεις **London**
- 2) εξισώσεις **Landau-Ginzburg**.

Όμως, η πιο πετυχημένη **θεωρία της υπεραγωγιμότητας** παρουσιάστηκε από τους **Bardenn, Cooper και Schrieffer**, ενώ οι επόμενοι ερευνητές οι **Josephson και Anderson** ανακάλυψαν τη σπουδαιότητα της **φάσεως της υπεραγωγίμης κυματοσυναρτήσεως**.

Είναι άραγε η υπεραγωγίμη κατάσταση αντιστρεπτή ή όχι και γιατί; Επιστρέφει δηλαδή ένα υλικό στην κανονική κατάσταση όταν έχει γίνει υπεραγωγίμο ή όχι και γιατί; Η απάντηση στις δύο παραπάνω ερωτήσεις είναι ρητορική αφού γνωρίζουμε ότι η υπεραγωγιμότητα καταστρέφεται μόλις η θερμοκρασία αυξηθεί πέραν της κρίσιμης θερμοκρασίας και επιπλέον για να ισχύσει απαιτείται και μαγνητικό πεδίο χαμηλής τιμής μικρότερης της κρίσιμης τιμής του.

Έτσι η μετάβαση από την κανονική στην υπεραγωγίμη κατάσταση είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτή, όπως ακριβώς είναι αντιστρεπτή η μετάβαση από την υγρή στη φάση ατμών μιας ουσίας. Με την θερμοδυναμική μπορούμε να πάρουμε μια έκφραση για τη διαφορά εντροπίας μεταξύ της κανονικής και της υπεραγωγίμης καταστάσεως, ως συνάρτηση της κρίσιμης τιμής του μαγνητικού πεδίου  $H$  και της θερμοκρασίας  $T$ ; Φυσικά και αυτό είναι ανάλογο της εξισώσεως τάσεως ατμών για την καμπύλη συνυπάρξεως υγρού – αερίου [1.43].



**Σχήμα 1.31** α) Ένας υπεραγωγός στον οποίο το φαινόμενο Meissner είναι πλήρες και έχει  $B=0$  στην μάζα του β) Φάση υπεραγωγιμότητας όπου

Η ενέργεια της υπεραγώγιμης καταστάσεως ως προς την κανονική κατάσταση μπορεί να προσδιοριστεί είτε με θερμοδυναμική ή με μαγνητικές παραμέτρους μετρώντας την γραμμική θερμοχωρητικότητα του κανονικού μετάλλου ή του υπεραγωγού σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο. Υπολογίζοντας τη διαφορά ενέργειας στο απόλυτο μηδέν, βρίσκουμε την **ενέργεια σταθεροποιήσεως** της υπεραγώγιμης καταστάσεως. Ας υπολογίσουμε το έργο που παράγεται (σχήμα 1.31) σε ένα υπεραγωγό όταν μεταφερθεί

- από μια θέση σημείου A, απόστασης  $r$ ,
- στην θέση B, πολύ μακριά ώστε να θεωρηθεί πρακτικά ότι αντιπροσωπεύει το άπειρο, όπου πρακτικά το εξωτερικό πεδίο είναι μηδέν

Συνεπώς το αντίστοιχο έργο ανά μονάδα όγκου του δείγματος είναι :

$$W_{AB} = W_{A \rightarrow \infty} = W = - \int_{r=0}^{B_a} M \cdot dB_a \quad (1)$$

Όπου  $B_a$  είναι τιμή του πεδίου του μαγνήτη στην θέση του σημείου A στη θερμοκρασία T. Η θερμοδυναμική διαδικασία περιγράφεται με την σχέση της εσωτερικής ενέργειας:

$$dU = T dS - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a \quad (2)$$

Για έναν υπεραγωγό, όπου το M συνδέεται με το  $B_a$  με την (1), έχουμε

$$(CGS) \quad dU_S = T dS + \frac{1}{4\pi} B_a dB_a \quad (3)$$

$$(SI) \quad dU_S = T dS + \frac{1}{\mu_0} B_\alpha dB_\alpha \quad (3')$$

Όμως στο απόλυτο μηδέν  $T=0$  και άρα  $TdS=0$ . Η αύξηση  $\Delta U$  της ενέργειας του υπεραγωγού από μια θέση, όπου το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι μηδέν ( $B=0$ ), σε μια άλλη θέση όπου το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι  $B_\alpha$  δίνεται από τις σχέσεις:

$$(CGS) \quad U_S(B_\alpha) - U_S(0) = B_\alpha^2 / 8\pi \quad (4)$$

$$(SI) \quad U_S(B_\alpha) - U_S(0) = B_\alpha^2 / 2\mu_0, \quad (4')$$

Αν υποθέσουμε τώρα ότι έχουμε ένα κανονικό, μη μαγνητικό μέταλλο, και εάν δεν λάβουμε υπόψιν μας την πολύ μικρή επιδεκτικότητα του μετάλλου στην κανονική του κατάσταση, τότε η μαγνήτιση είναι  $M=0$  και η ενέργεια του κανονικού μετάλλου είναι ανεξάρτητη του πεδίου, σύμφωνα με την εξίσωση 2. Έτσι έχουμε:

$$(CGS) \quad U_N(B_{ac}) = U_N(0) \quad (5)$$

Όπου  $B_{ac}$  είναι το κρίσιμο πεδίο για το σημείο A.

Τα αποτελέσματα των εξισώσεων (4) και (5) είναι ότι χρειαζόμαστε για να ορίσουμε την ενέργεια σταθεροποίησης της υπεραγωγίμης καταστάσεως στο απόλυτο μηδέν  $T=0$ . Επίσης στην τιμή του  $B_{ac}$  του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου οι ενέργειες  $U_N$  και  $U_S$  είναι ίσες στην κανονική κατάσταση (Normal state) και στην υπεραγωγίμη κατάσταση (Superconductive state):

$$(CGS) \quad U_N(B_{ac}) = U_S(B_{ac}) = U_S(0) + B_{ac}^2 / 8\pi \quad (6)$$

$$(SI) \quad U_N(B_{ac}) = U_S(B_{ac}) = U_S(0) + B_{ac}^2 / 2\mu_0 \quad (7)$$

$$\text{Στις μονάδες CGS έχουμε ότι:} \quad H_c = B_{ac} \quad (8)$$

$$\text{ενώ σε μονάδες του SI:} \quad H_c = B_{ac} / \mu_0 \quad (8')$$

Το δείγμα είναι σταθερό και στις δύο καταστάσεις όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο ισούται με το κρίσιμο πεδίο. Από την (7) προκύπτει τώρα ότι

$$(CGS) \quad \Delta U \equiv U_N(0) - U_S(0) = B_{ac}^2 / 8\pi, \quad (8)$$

όπου  $\Delta U$  είναι η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του υπεραγωγού, δηλ. η πυκνότητα της εσωτερικής ενέργειας σταθεροποίησης της υπεραγωγίμης καταστάσεως στο απόλυτο μηδέν,  $T=0$ .

Για το στοιχείο αργίλιο (Al), το  $B_{ac(T=0)}=105$  gauss, έτσι ώστε

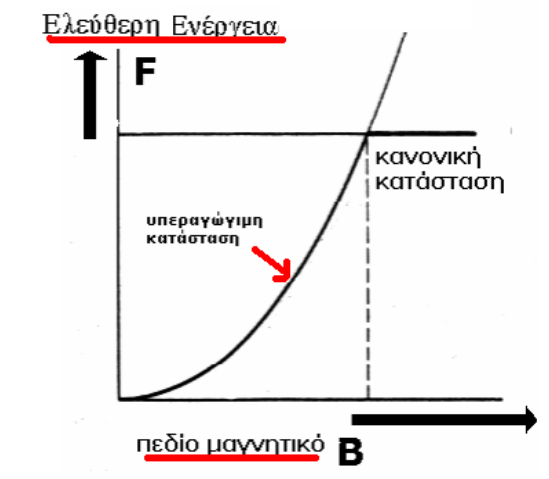
$$\Delta U_{\text{theory}} = (105)^2/8\pi = 439 \text{ erg cm}^{-3}, \quad (9)$$

ενώ το πειραματικό αποτέλεσμα των θερμικών μετρήσεων σε υπεραγωγό είναι

$$\Delta U_{\text{experimental}} = 430 \text{ erg cm}^{-3} \quad (10)$$

δείχνει ότι είναι εξαιρετικά καλή η συμφωνία των μετρήσεων, με σχετικό λάθος

$\Delta U / U = 9/439 = 0,0205011$ , ήτοι 2% σφάλμα, που είναι πολύ ικανοποιητικό και αποδεκτό.



**Σχήμα 1.32.** Πυκνότητα Ελεύθερης Ενέργειας  $F$ , συναρτήσει της μαγνητικής επαγωγής  $B$ .

Η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας  $F_N$  (normal) ενός κανονικού μετάλλου είναι ανεξάρτητη της εντάσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου  $B_a$  ενώ στην θερμοκρασία  $T > T_c$ , το μέταλλο είναι υπεραγωγός σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο  $B=0$ , έτσι ώστε η  $F_S(T,0)$  (πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας στην υπεραγωγίμη κατάσταση-supersconductor) να είναι μικρότερη της  $F_N(T,0)$ :

$$F_S(T,0) < F_N(T,0) \quad (11)$$

Το μαγνητικό πεδίο που έχει πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας  $F_S$  αυξανόμενο κατά  $B_a^2/8\pi$ , σε μονάδες CGS, ώστε:

$$F_S(T, B_a) = F_S(T,0) + B_a^2/8\pi. \quad (12)$$

Επειδή το  $B_a$  είναι μεγαλύτερο από το κρίσιμο πεδίο  $B_{ac}$  η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας  $F_N$  είναι μικρότερη στην κανονική κατάσταση απ' ότι στην υπεραγωγίμη κατάσταση:

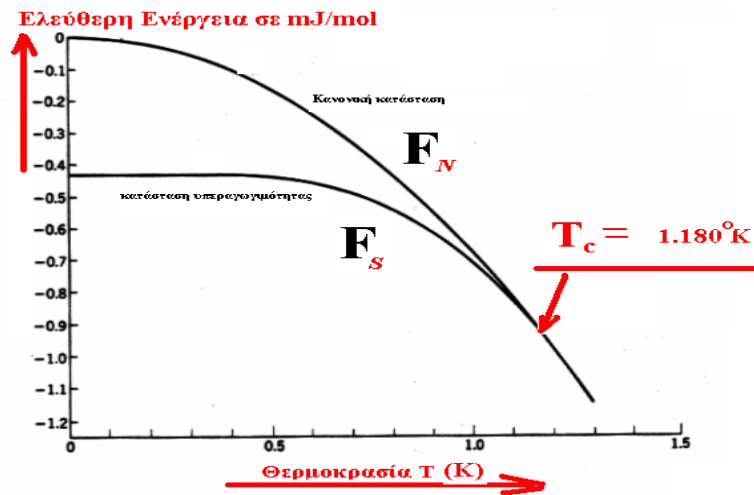
$$F_N < F_S \quad (13)$$

Σε μια θερμοκρασία  $T$ , η κανονική και η υπεραγωγίμη φάση βρίσκονται σε ισορροπία όταν οι ελεύθερες ενέργειές τους  $F = U - TS$  είναι ίσες, δηλ.:



$$F_N = F_S \quad (14)$$

οι ελεύθερες ενέργειες των δύο φάσεων, σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο, έχουν σχεδιαστεί στο σχήμα 1.33, ενώ οι πειραματικές καμπύλες των ελεύθερων ενεργειών των δύο φάσεων στο αργίλιο σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνονται στο σχήμα 1.34. Οι κλίσεις  $dF/dT$  είναι ίσες στη μετάβαση έτσι ώστε να μην υπάρχει λανθάνουσα θερμότητα.



**Σχήμα 1.34** Πειραματικές τιμές της ελεύθερης ενέργειας  $F$  σε συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$  για το αργίλιο στην υπεραγώγιμη και στην κανονική κατάσταση. Κάτω από τη θερμοκρασία μεταβάσεως  $T_c = 1.180$  K η ελεύθερη ενέργεια είναι μικρότερη στην υπεραγώγιμη κατάσταση.

## 1.17. Θεωρία BCS της Υπεραγωγιμότητας

### 1.17.1 Μοντέλο δύο Ρευστών, Gorter and Casimir, 1935 (two-fluid model)

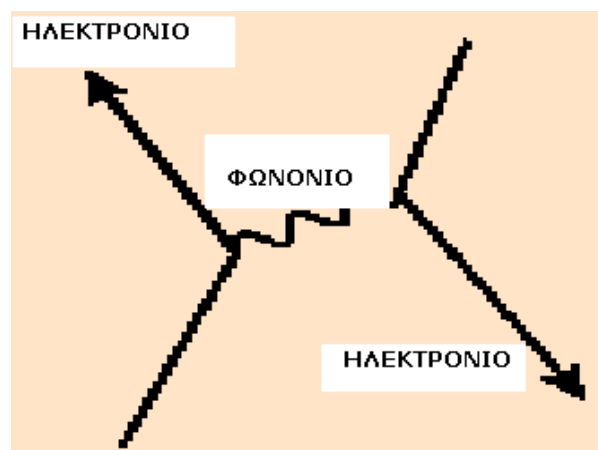
Οι Corhelius Gorter και H.B.G. Casimir το 1935, [1.44], [1.45] και για την εξήγηση της υπεραγωγιμότητας, εισάγουν την θεωρία και το πρότυπο του μοντέλου των δύο ρευστών. Με αυτό το μοντέλο, τα ηλεκτρόνια σε έναν υπεραγωγό χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- στα υπεραγωγίμα ηλεκτρόνια και
- στα συνήθη ηλεκτρόνια.

Έτσι τα δύο διαφορετικά είδη ηλεκτρονίων συμπεριφέρονται σαν δύο υγρά τα οποία καταλαμβάνουν το μέταλλο και ανταγωνίζονται στην κινητικότητα τους.

Σύμφωνα με τις ιδιότητες των υπεραγωγών, οι οποίες εξαρτώνται από το αριθμό των  $e^-$  του κάθε είδους, που υπάρχουν στον υπεραγωγό, μπήκαν οι παράμετροι αυτής της θεωρίας, έτσι ώστε να ταιριάζουν με τα πειραματικά δεδομένα.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης  $T_c$ , υπάρχουν πολλά υπεραγωγίμα  $e^-$ , ενώ σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη υπάρχουν σαφώς πιο λίγα  $e^-$ .



Σχήμα 1.34 Μοντέλο Έλξης Ζεύγους Ηλεκτρονίων

Επιπλέον το μοντέλο των δύο υγρών (ή ρευστών) εξηγεί ικανοποιητικά, γιατί οι υπεραγωγοί δεν είναι τέλειοι αγωγοί σε εναλλασσόμενα ρεύματα.

Βέβαια στο συνεχές DC, ρεύμα τα δύο είδη  $e^-$  προσπαθούν να κινηθούν αλλά τελικά καταφέρνουν να κινηθούν μόνο τα υπεραγωγίμα  $e^-$ , λόγω της ιδιότητάς τους να κινούνται χωρίς αντίσταση.

Τα ηλεκτρόνια και των δύο ειδών έχουν μία ιδιότητα, την αδράνεια. Δηλ. αντιστέκονται στις αλλαγές της κινητικής τους κατάστασης και φυσικά κατά την εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης, κινούμενα και τα δύο είδη  $e^-$  για να αλλάξουν την κινητική τους κατάσταση κινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Στην κατάσταση αυτή τα κανονικά ηλεκτρόνια  $e^-$  χάνουν ενέργεια με την μορφή της θερμότητας Joule, αναπτύσσοντας τελικά κάποια αντίσταση ενώ σε υψηλές συχνότητες HF (High Frequency) χάνουν περισσότερη ενέργεια και ως εκ τούτου αναπτύσσεται μεγαλύτερη αντίσταση. Στις χαμηλές συχνότητες LF (Low Frequency) τα κανονικά ηλεκτρόνια

αγωγιμότητας  $e^-$  κινούνται όλο και πιο σπάνια (εφόσον τον ρόλο αυτό τον αναλαμβάνουν τα υπεραγώγιμα  $e^-$ , όπως και στα σταθερά ρεύματα) με αποτέλεσμα η αντίσταση η οποία αναπτύσσεται να είναι μηδαμινή.

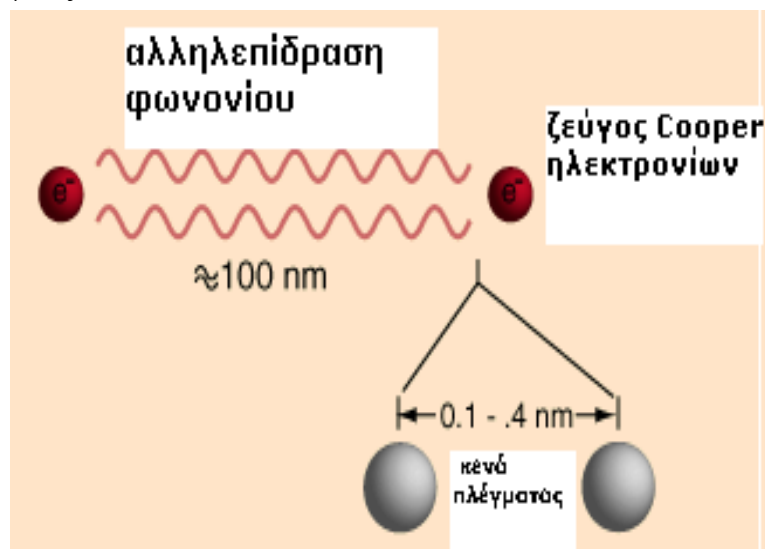
### 1.17.2. Ζεύγη Cooper (Cooper Pairs)

Σύμφωνα με τις αρχές της Θερμοδυναμικής κάθε φυσικό σύστημα επιδιώκει να κατέχει την χαμηλότερη δυνατή ενεργειακή κατάσταση και επομένως η υπεραγωγιμότητα προκύπτει επειδή η υπεραγώγιμη κατάσταση είναι χαμηλότερη ενεργειακά, από την κανονική.

Πρέπει λοιπόν να εισαχθεί στην θεωρία της υπεραγωγιμότητας ένας μηχανισμός ενεργειακής μείωσης με μέσον που θα υπάρχει στο πλέγμα του κάθε μετάλλου, ή κάθε οξειδίου, ή τέλος κάθε πιθανής ένωσης γενικότερα, που παρουσιάζει το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας.

Ο **Leon Cooper** πρότεινε ως εξέλιξη στην θεωρία της υπεραγωγιμότητας ότι κατά την πρόσθεση δύο  $e^-$  σε ένα μέταλλο ασκείται μία ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων που οδηγεί σε ενεργειακά χαμηλότερη κατάσταση ηλεκτρονίων.

Με τον τρόπο αυτό, προσθέτοντας τα δύο  $e^-$  στο μέταλλο, τα ηλεκτρόνια θα έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας Fermi [1.46]. Έτσι η συνολική ενέργεια του πληθυσμού των ηλεκτρονίων, δηλ. η στάθμη Fermi θα αυξηθεί παρουσία των δύο επιπλέον  $e^-$  γιατί αν τα δύο αυτά ηλεκτρόνια συνδέονταν μεταξύ τους, θα δημιουργούσαν μια δέσμια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας.



Σχήμα 1.35 Απόσταση Ζεύγους Ηλεκτρονίων

Σύμφωνα με την ήδη γνωστή κλασική και μη κβαντική φυσική **δύο σωμάτια τα οποία έλκονται μεταξύ τους ακόμα και ασθενώς, μπορούν να αποτελέσουν μια δέσμια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας.**

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική τα σωμάτια έχουν υψηλές ταχύτητες και ως εκ τούτου μεγάλες κινητικές ενέργειες, έτσι μόνο η ενέργεια σύνδεσης είναι ικανή να αντισταθμίσει την κινητική ενέργεια ώστε να έχουμε μία δέσμια κατάσταση.

Έτσι η παρουσία μιας ελκτικής αλληλεπίδρασης, ακόμα και ασθενούς, δύο  $e^-$  προστιθέμενα στην θάλασσα Fermi, θα σχηματίσουν μία δέσμια κατάσταση. Αν και η συνολική κινητική ενέργεια του προστιθέμενου ζεύγους ηλεκτρονίων είναι υψηλή συνολικά η ολική ενέργεια του συστήματος μειώνεται λόγω της δημιουργίας του ζεύγους.

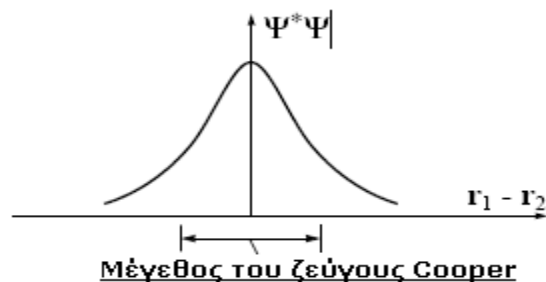
Φαίνεται ότι συνολικά η ενέργεια του συστήματος μειώνεται παίρνοντας δύο  $e^-$  της στάθμης Fermi, θέτοντάς τα σε δέσμια κατάσταση πάνω από την θάλασσα Fermi.

Ως ενέργεια Fermi ας ορίσουμε το υψηλότερο κατειλημμένο ενεργειακό επίπεδο σε ένα μέταλλο στην θερμοκρασία του απολύτου μηδενός  $T=0$ . Η παρουσία των υπολοίπων ηλεκτρονίων  $e^-$  είναι αυτή που επιτρέπει τον σχηματισμό ζεύγους αφού άλλωστε δύο ηλεκτρόνια τα οποία έλκονται ασθενώς δεν μπορούν να δημιουργήσουν δέσμια κατάσταση.

Ο Cooper έδειξε:

«ότι η πτώση ενέργειας από την δημιουργία ζεύγους αντισταθμίζει την κινητική ενέργεια, όταν τα  $e^-$  του ζεύγους έχουν ίση και αντίθετη ορμή και τα ζευγάρια αυτά των ηλεκτρονίων με ίση και αντίθετη ορμή ονομάζονται ζεύγη  $e$ , απλά ζεύγη Cooper. Τα ζεύγη Cooper στους υπεραγωγούς, είναι ασθενώς συνδεδεμένα, με ενέργεια σύνδεσης της τάξεως των μερικών  $meV=10^{-3}eV$ »

Τίθεται το ερώτημα: μπορούν να διασπαστούν τα ζεύγη  $e$  ή όχι και γιατί στον υπεραγωγό; Πράγματι, κάτω από ειδικές συνθήκες τα ζεύγη  $e$ , επανασυνδέονται έτσι ώστε να διατηρήσουν κατάσταση ενεργειακά χαμηλή.



*Σχήμα 1.36. Σχηματική αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής ενός ζεύγους Cooper σε σχετικές συντεταγμένες. Η μέγιστη πιθανότητα τοποθετείται μεταξύ των 2 ηλεκτρονίων*

### 1.17.3 Η Θεωρία των Bardeen, Cooper και Schrieffer (B.C.S. θεωρία)

Θεωρητικά η βάση μιας κβαντικής θεωρίας της υπεραγωγιμότητας έγινε μετά την συνεργασία των **Bardeen, Cooper και Schrieffer** το 1957 [1.33]. Οι **Bardeen, Cooper και Schrieffer**, έκαναν μία υπόθεση, με σκοπό την ανάπτυξη μιας θεωρίας που θα μπορούσε να προβλέψει την συμπεριφορά του πλήθους των ηλεκτρονίων σε έναν υπεραγωγό. Θεώρησαν λοιπόν ότι μόνο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο ηλεκτρονίων είναι σημαντικές και δεν προσπάθησαν να αναλύσουν τα αποτελέσματα αλληλεπίδρασης μεταξύ τριών τεσσάρων ή περισσότερων ηλεκτρονίων. Εξετάζοντας όμως μόνο την συμπεριφορά του ζεύγους ηλεκτρονίων, η παρουσία των υπολοίπων ηλεκτρονίων απλά αλλάζει τις καταστάσεις μέσα στις οποίες μπορεί να σκεδαστεί το ζεύγος.

Εξαιτίας της ελκτικής αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων μεταξύ τους, δημιουργούνται ζεύγη Cooper, που μειώνουν την ολική ενέργεια της στάθμης Fermi. Βασική κατάσταση του

συστήματος είναι η υπεραγώγιμη κατάσταση, στην οποία δημιουργούνται ζεύγη  $e^-$  με αντίθετες ορμές, που ενώνονται και δημιουργούν τα ζεύγη Cooper.

Η θεωρία B.C.S. υποθέτει ότι μπορούν να δημιουργηθούν πολλά ζεύγη Cooper σε ένα μέταλλο και ότι το μέταλλο βρίσκεται σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός, έτσι ώστε κανένα ηλεκτρόνιο να μην έχει ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας Fermi.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε δύο από αυτά τα  $e^-$  με ενέργεια λίγο χαμηλότερη της ενέργειας Fermi και ότι αν δημιουργηθεί ζεύγος Cooper με αυτά να ελαττωθεί η ενέργειά τους με την σκέδαση ενός φωνονίου. Πως όμως γίνεται αυτό;

Αυτό γίνεται διεγείροντας αρχικά τα  $e^-$  σε ενεργειακή στάθμη υψηλότερη της ενέργειας Fermi, αφού εκεί μόνο υπάρχουν κενές θέσεις, και κατόπιν τα αφήνουμε να αλληλεπιδράσουν ώστε να δημιουργήσουν ζεύγος Cooper.

Με την δημιουργία ενός ζεύγους ελαττώνεται η ενέργεια του συστήματος κατά ένα ποσοστό και φυσικά με περισσότερα ζεύγη θα ελαττωθεί η ενέργεια του συστήματος ακόμα πιο πολύ. Στην πραγματικότητα τα ζεύγη των ηλεκτρονίων που διαθέτουν ίση και αντίθετη ορμή αποκτούν ενεργειακό επίπεδο κάτω από την ενέργεια Fermi. Έτσι καθώς αλληλεπιδρούν μεταξύ τους υποβιβάζουν περισσότερο την ενέργεια τους.

Αυτή η νέα κατάσταση του υλικού είναι εξαιρετικά σημαντική γιατί αποτελείται από ζεύγη Cooper, που έχουν επιπλέον τις εξής ιδιότητες:

- είναι ανταλλάξιμα
- είναι αδιαχώριστα το ένα από το άλλο,
- τα περιγράφει μία κυματοσυνάρτηση και
- όλα έχουν την ίδια ενέργεια.



Σχήμα 1.37. Μοντέλο της έλξης του ζεύγους Cooper

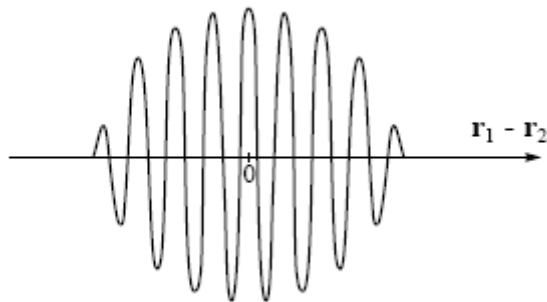
Καθώς κινούνται βέβαια τα ζεύγη Cooper μέσα στον υπεραγωγό δεν μπορούν να χάσουν

ενέργεια, δηλ. δεν παρουσιάζεται αντίσταση, λόγω της προηγούμενης απαίτησης. Αν λοιπόν με κάποιον τρόπο μπορούν τα ζεύγη Cooper να μένουν ενωμένα επιτυγχάνεται ροή ζευγών χωρίς ηλεκτρική αντίσταση σε αντίθεση με τα γνωστά ηλεκτρόνια, που βασίζονται στη θεωρία BCS. Οι υπολογισμοί δίνουν τις **διαστάσεις του ζεύγους Cooper, το λεγόμενο μήκος συνάφειας  $\xi$** , το οποίο είναι της τάξης του  $\text{\AA}$ . Αν πχ έχουμε ένα κύβο με ακμή ίση με το μήκος **συνάφειας  $\xi$**  υπολογίζεται ότι θα έχει περίπου  $10^6$  ηλεκτρόνια, με τελικό αποτέλεσμα την **αλληλοεπικάλυψη των ζευγών Cooper**.

Βέβαια τα ζεύγη Cooper είναι χαλαρά συνδεδεμένα με αποτέλεσμα να **αποσυνδέονται εύκολα**, αλλά εξαιτίας αυτής της αλληλοεπικάλυψης μπορούν να επανασυνδεθούν με ηλεκτρόνια άλλων ζευγών και τελικά οι υπεραγωγοί παρουσιάζουν μηδενική αντίσταση,  $R=0$ , η άπειρη τιμή έντασης του ρεύματος  $I$ .

Τα νέα στοιχεία που μας δίνει η θεωρία BCS είναι τα εξής;

- η **ύπαρξη του ενεργειακού κενού** οφείλεται ή **σχετίζεται με την** ενέργεια σύνδεσης  $E_{\text{συν}}$  του ζεύγους.
- τα **μεμονωμένα ηλεκτρόνια, δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια**, αν προηγουμένως δεν σπάσει το ζεύγος Cooper.



*Σχήμα 1.38. Σχηματική εικόνα μιας κυματοσυνάρτησης ενός Ζεύγους Cooper, σε έναν συμβατικό υπεραγωγό, με διάμετρο ζεύγους περίπου 100-1000nm και μήκος κύματος περίπου 1nm. Συχνότητα ταλαντώσεων της τάξης των  $10^{15}$ Hz ( $f=2E_F/\hbar$ )*

- **δίνεται εξήγηση για την συμπεριφορά των υπεραγωγών** όσον αφορά την ειδική τους θερμότητα, που τείνει στο μηδέν όταν  $T=0$ .
- **στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$** , στην έναρξη δηλαδή της υπεραγώγιμης κατάστασης χρειάζεται επιπλέον ενέργεια για να αυξηθεί η θερμοκρασία του υπεραγωγού.
- η **προσφερόμενη ενέργεια αρχικά αναλώνεται στο σπάσιμο των ζευγών Cooper** και κατόπιν συντελεί στην αύξηση της θερμοκρασίας  $T$ .
- Στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , στην οποία αρχίζουν να εμφανίζονται τα ζεύγη Cooper, το ποσό της ενέργειας  $E$ , που χρειάζεται για να αυξηθεί η θερμοκρασία, αυξάνει απότομα.
- 

Τα αποτελέσματα της θεωρίας BCS συνολικά αντιπροσωπεύονται από τα παρακάτω 5 σημεία:

1. Η **ελκτική αλληλεπίδραση ασκείται μεταξύ των ηλεκτρονίων και μπορεί να οδηγήσει σε μια θεμελιώδη κατάσταση που απέχει ενεργειακά από τις διεγερμένες**

*καταστάσεις κατά ένα ενεργειακό χάσμα.* Το κρίσιμο πεδίο, οι θερμικές ιδιότητες και οι περισσότερες από τις ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες είναι συνέπειες του ενεργειακού χάσματος. Σε ειδικές περιπτώσεις, η υπεραγωγιμότητα μπορεί να συμβεί χωρίς πραγματικό ενεργειακό χάσμα.

2. Η είσοδος ενός ηλεκτρονίου στο πλέγμα προκαλεί αλληλεπίδραση στο πλέγμα και εισάγει ένα ενεργειακό χάσμα που παραμορφώνει το πλέγμα. Η είσοδος ενός δευτέρου ηλεκτρονίου μικραίνει την ενέργειά και παραμορφώνει περισσότερο το πλέγμα και έτσι αλληλεπιδρά με το πρώτο ηλεκτρόνιο, σχηματίζοντας ζεύγος ηλεκτρονίων.

3. Η θεωρία BCS ερμηνεύει ικανοποιητικά:

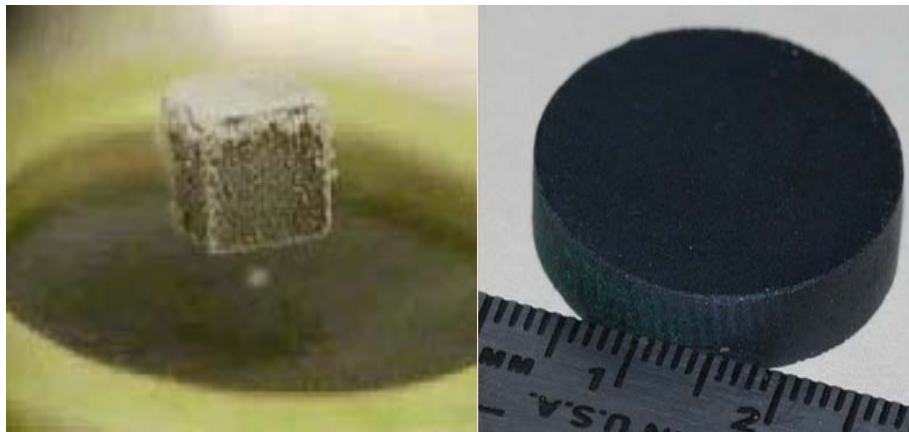
- a) το βάθος διεισδύσεως
- β) το μήκος συνάφειας
- γ) την εξίσωση **London** για μαγνητικά πεδία.
- δ) το φαινόμενο **Meissner**.

4. Κριτήριο της θερμοκρασίας μετάβασης  $T_c$  υλικού (στοιχείου, οξειδίου, η κράματος) είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα των τροχιακών  $D(\epsilon_F)$  στο επίπεδο Fermi και η αλληλεπίδραση  $U$  ηλεκτρονίου πλέγματος (υπολογίζεται με την ηλεκτρική ειδική αντίσταση  $\rho$ ). Αν  $D(\epsilon_F) \ll 1$ :

$$\ln T_c = \ln 1.14 \cdot \theta^{-1} / U \cdot D(\epsilon_F) \quad (1)$$

$$T_c = 1.14 \cdot \theta \cdot \exp [ - 1 / U \cdot D(\epsilon_F) ] = 1.14 \cdot \theta e^{-1 / U \cdot D(\epsilon_F)} \quad (2)$$

όπου  $\theta$  είναι η θερμοκρασία Debye και  $U$  είναι η ελκτική αλληλεπίδραση. Το αποτέλεσμα για την  $T_c$  ικανοποιείται τουλάχιστον ποιοτικά από τα πειραματικά δεδομένα.



*Σχήμα 1.39. Αποτελέσματα του φαινομένου Meissner.*

5. Η μαγνητική ροή  $\Phi$ , αποκτά συγκεκριμένες τιμές κβαντισμένες με ενεργό μονάδα φορτίου  $2e$  (και όχι  $e$ ).

Η θεμελιώδης κατάσταση BCS έχει το θεμελιώδες ζεύγος των δύο ηλεκτρονίων με συνολικό φορτίο  $q_{ολικό} = 2e$ , και άρα η κβάντωση της μαγνητικής ροής  $\Phi$ , συναρτήσει του ζεύγους φορτίου  $2e$ , είναι μια συνέπεια θεωρίας BCS.

### 1.17.4 Θεμελιώδης κατάσταση της θεωρίας BCS

Η θεμελιώδης κατάσταση Fermi είναι μια «θάλασσα» των μη αλληλεπιδρόντων ηλεκτρονίων. Στην κατάσταση αυτή έχουμε δυνατότητα τυχαίων μικρών διεγέρσεων. Συνεπώς μπορούμε να σχηματίσουμε μια διεγερμένη κατάσταση παίρνοντας ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια Fermi, μετακινώντας το ακριβώς πάνω απ' αυτή. Η θεωρία BCS αποδεικνύει ότι με κατάλληλη ελκτική αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων, η νέα θεμελιώδης κατάσταση είναι υπεραγώγιμη και απέχει από τη χαμηλότερη διεγερμένη κατάσταση κατά μια ορισμένη ενέργεια  $E_g$ .

Στο σχήμα 1.40, έχουμε δύο πιθανότητες του σχηματισμού της **θεμελιώδους καταστάσεως BCS**, στο απόλυτο μηδέν,  $T=0$ . Στο σχήμα (α), έχουμε την **πιθανότητα P**, ενός τροχιακού με κινητική ενέργεια  $E$  που είναι κατειλημμένο στην θεμελιώδη κατάσταση του μη αλληλεπιδρόντος αερίου Fermi. Η **θεμελιώδης κατάσταση BCS** στο σχήμα (β) περιέχει αναμίξεις των τροχιακών ενός ηλεκτρονίου πάνω από την ενέργεια Fermi  $E_F$ .

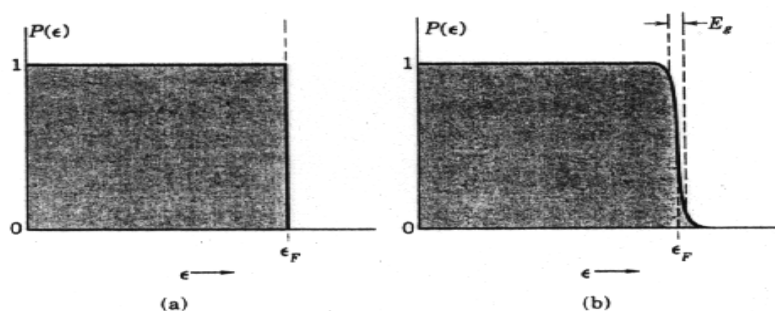
Η **BCS θεμελιώδης κατάσταση** με μία πρόχειρη ματιά, μοιάζει να έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την κατάσταση Fermi: η σύγκριση του (β) με το (α) δείχνει ότι η κινητική ενέργεια της BCS καταστάσεως είναι μεγαλύτερη από την κατάσταση Fermi.

Η ελκτική δυναμική ενέργεια όμως της **BCS θεμελιώδους καταστάσεως** ελαττώνει την ολική ενέργεια της BCS καταστάσεως σε σχέση με την κατάσταση Fermi.

Όταν η **BCS θεμελιώδης κατάσταση** ενός συστήματος πολλών ηλεκτρονίων περιγράφεται σε συνάρτηση του πληθυσμού των τροχιακών ενός σωματίου, αυτά που βρίσκονται κοντά στην  $E_F$  είναι συμπληρωμένα με μια **κατανομή Fermi-Dirac** σε θερμοκρασία  $T$ .

Το βασικό όμως γνώρισμα της **θεμελιώδους καταστάσεως BCS** είναι ότι τα τροχιακά ενός σωματιδίου είναι σε ζεύγη κατειλημμένα όπως παρακάτω:

1) εάν ένα τροχιακό με **κυματόνυσμα  $k$**  και **σπιν  $s$** , **προς τα πάνω ( $\uparrow$ )** είναι κατειλημμένο, τότε το τροχιακό με **κυματόνυσμα  $-k$**  και **σπιν προς τα κάτω ( $\downarrow$ )** είναι επίσης κατειλημμένο. Εάν  $k_{1\uparrow}$  είναι άδειο τότε  $-k_{1\downarrow}$  είναι επίσης άδειο. Τα ζεύγη αυτά ονομάζονται **ζεύγη Cooper**. Αυτά έχουν σπιν  $s$  μηδέν.



**Σχήμα 1.40.** (α) Πιθανότητα  $P$  ένα τροχιακό με κινητική ενέργεια  $\epsilon$  να είναι κατειλημμένο στη θεμελιώδη κατάσταση του μη αλληλεπιδρόντος αερίου Fermi. (β) η BCS θεμελιώδης κατάσταση διαφέρει από την κατάσταση Fermi σε μια περιοχή με εύρος της τάξεως του ενεργειακού χάσματος  $E_g$ . Και οι δύο καμπύλες είναι για το απόλυτο μηδέν.



### 1.17.5 Κβάντωση της Μαγνητικής Ροής σε Υπεραγώγιμο Δακτύλιο

Η μαγνητική ροή  $\Phi$ , που περνάει σε υπεραγώγιμο δακτύλιο (όπως στο σχήμα 1.41) έχει μόνο κβαντισμένες τιμές, που είναι ακέραια πολλαπλάσια του κβάντουμ μαγνητικής ροής:

$$\Phi_0 = 2\pi\hbar c/q \quad (1)$$

με τιμή φορτίου  $q_{\text{ζεύγους Cooper}} = 2e$ , όπου  $e$  είναι το γνωστό φορτίο ενός απλού ηλεκτρονίου. ( $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{cb}$ ).

Η κβάντωση της μαγνητικής ροής  $\Phi$  αποδεικνύει την εμβέλεια του κβαντικού φαινομένου στο οποίο εκτείνεται η ομοιότητα της υπεραγώγιμης κατάστασης σ' ένα δακτύλιο ή σωληνοειδές.

Ας υποθέσουμε ότι το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο είναι ένα πεδίο μποζονίων.

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου  $E(r)$  εκτός από μετρητικό στοιχείο αποτελεί και πλάτος της πιθανότητας του πεδίου. Ανάλογα με τον ολικό αριθμό των φωτονίων που είναι μεγάλος, η πυκνότητα ενέργειας μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

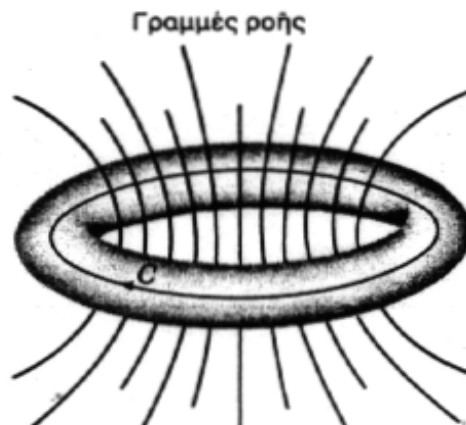
$$E^*(r)E(r)/4\pi \cong n(r)\hbar\omega \quad (2)$$

Όπου  $n(r)$  είναι ο αριθμός της πυκνότητας των φωτονίων με συχνότητα  $\omega$ ,  $E(r)$  το ηλεκτρικό πεδίο σε μια ημικλασσική προσέγγιση :

$$E(r) \cong (4\pi\hbar\omega)^{1/2} n(r)^{1/2} e^{i\theta(r)} \quad (3)$$

$$E^*(r) \cong (4\pi\hbar\omega)^{1/2} n(r)^{1/2} e^{-i\theta(r)} \quad (4)$$

και  $\theta(r)$  είναι η φάση του πεδίου που με παρόμοιο πλάτος πιθανότητας περιγράφει τα ζεύγη Cooper.



**Σχήμα 1.41.** Δρόμος ολοκληρώσεως  $C$  στο εσωτερικό ενός υπεραγώγιμου δακτυλίου. Η ροή μέσα στο δακτύλιο είναι το άθροισμα της ροής  $\Phi_{εξ.}$  από εξωτερικές πηγές και της ροής  $\Phi_{υπερ.}$  από τα υπεραγώγιμα ρεύματα που ρέουν στην επιφάνεια του δακτυλίου  $\Phi = \Phi_{εξ.} + \Phi_{υπερ.}$ . Η ροή  $\Phi$  είναι κβαντισμένη. Κανονικά δεν υπάρχει συνθήκη κβαντώσεως στη ροή από εξωτερικές πηγές, έτσι η  $\Phi_{υπερ.}$  πρέπει να είναι τέτοια ώστε η  $\Phi$  να έχει μια κβαντισμένη τιμή.

Οι υποθέσεις που δεχόμαστε στην συνέχεια, εφαρμόζονται σ' ένα αέριο μποζονίων με ένα μεγάλο αριθμό μποζονίων στο ίδιο τροχιακό. Υποθέτουμε ότι η μελέτη του πλάτους πιθανότητας

μποζονίου ως μια κλασσική ποσότητα γίνεται ακριβώς, όπως στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο για τα φωτόνια.

Το πλάτος και η φάση είναι μεγέθη παρατηρήσιμα και μετρήσιμα με επιχειρήματα που δεν εφαρμόζονται σ' ένα μέταλλο στην κανονική κατάσταση γιατί ένα ηλεκτρόνιο στην κανονική κατάσταση δρα σαν ένα **ασύζευκτο φερμιόνιο** που δεν μπορεί να μελετηθεί κλασσικά ενώ το αέριο **φορτισμένων μποζονίων** υπακούει στην **εξίσωση London**.

Αν  $\psi(\mathbf{r})$  είναι το πλάτος πιθανότητας του σωματιδίου και υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση των ζευγών  $n = \psi^* \psi = \text{σταθερή}$ , τότε στο απόλυτο μηδέν το  $n$  είναι το μισό της συγκεντρώσεως των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, γιατί το  $n$  αναφέρεται σε ζεύγη:

$$\psi = n^{1/2} e^{i\theta(\mathbf{r})} \quad \psi^* = n^{1/2} e^{-i\theta(\mathbf{r})} \quad (5)$$

Η ταχύτητα ενός σωματιδίου, όπως προκύπτει από τις εξισώσεις Hamilton της μηχανικής, είναι:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\mathbf{m}} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) = \frac{1}{\mathbf{m}} \left( -i\hbar \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \quad (6)$$

Η ροή του σωματιδίου δίνεται από τη σχέση:

$$\psi^* \mathbf{v} \psi = \frac{n}{m} \left( \hbar \nabla \theta - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \quad (7)$$

η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος είναι:

$$\mathbf{j} = q \psi^* \mathbf{v} \psi = \frac{nq}{m} \left( \hbar \nabla \theta - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \quad (8)$$

και θα βρούμε την εξίσωση London: (αν πάρουμε το curl και των δύο μελών)

$$\text{curl } \mathbf{j} = -\frac{nq^2}{mc} \mathbf{B} \quad (9)$$

με γνωστό ότι το curl της βαθμίδας ενός βαθμοτού μεγέθους είναι μηδέν.

Η σταθερά με την οποία πολλαπλασιάζεται το  $\mathbf{B}$  αντιστοιχεί στο **γνωστό μήκος  $\lambda_L$  της εξίσωσης London**. Εξάλλου το **φαινόμενο Meissner** είναι μια συνέπεια της εξίσωσης London.

Η κβάντωση της μαγνητικής ροής  $\Phi$  σ' ένα δακτύλιο είναι μια σημαντική συνέπεια της Εξίσωσης (8).

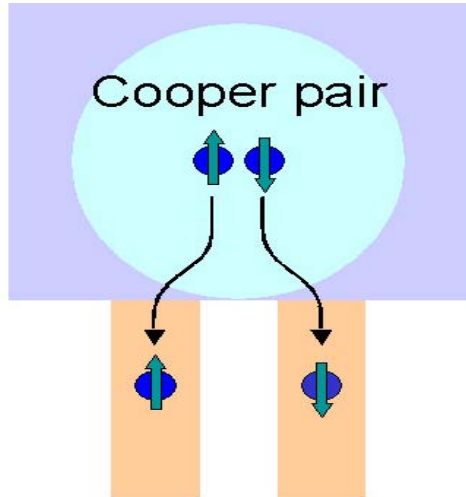
Ας υποθέσουμε ένα κλειστό δρόμο  $C$  στο εσωτερικό του υπεραγωγίου υλικού, που απέχει πολύ από την επιφάνεια (Σχ.1.41) όπου, όπως ήδη γνωρίζουμε, τα  $\mathbf{B}$  και  $\mathbf{j}$  είναι μηδέν στο εσωτερικό του κλειστού δρόμου λόγω του φαινομένου Meissner.

Η εξίσωση (8) είναι μηδέν εάν

$$Hc\nabla\theta = q A \text{ (με γνωστό ότι το } c=1) \quad (10)$$

γράφουμε την

$$\oint_C \nabla\theta \cdot d\mathbf{l} = \theta_2 - \theta_1 \quad (11)$$



**Σχήμα 1.42.** Όταν ένα ζεύγος *Cooper* κινείται από έναν υπεραγωγό σε έναν κανονικό αγωγό μεταλλικό το ζεύγος χωρίζεται. Πρόσφατο πείραμα μελετά πως ένα ηλεκτρόνιο οδηγείται σε κάθε ένα από τα δύο καλώδια [1.48]

για την αλλαγή της φάσης ουσιαστικά υλοποιώντας μια φορά τον κύκλο του δακτυλίου. Το πλάτος πιθανότητας είναι μετρήσιμο στην κλασσική προσέγγιση, έτσι ώστε η  $\psi$  πρέπει να είναι μονότιμη και

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi s \quad (12)$$

όπου  $s$  είναι ένας ακέραιος. Από το θεώρημα Stokes έχουμε

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_C (\text{curl } \mathbf{A}) \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \int_C \mathbf{B} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \Phi \quad (13)$$

όπου  $d\boldsymbol{\sigma}$  είναι το στοιχειώδες εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη  $C$  και  $\Phi$  είναι η μαγνητική ροή μέσα στην  $S$ . Από τις (10), (12) και (13) έχουμε  $2\pi Hc s = q \Phi$ , ή

$$\Phi = (2\pi hc / q) s \quad (14)$$

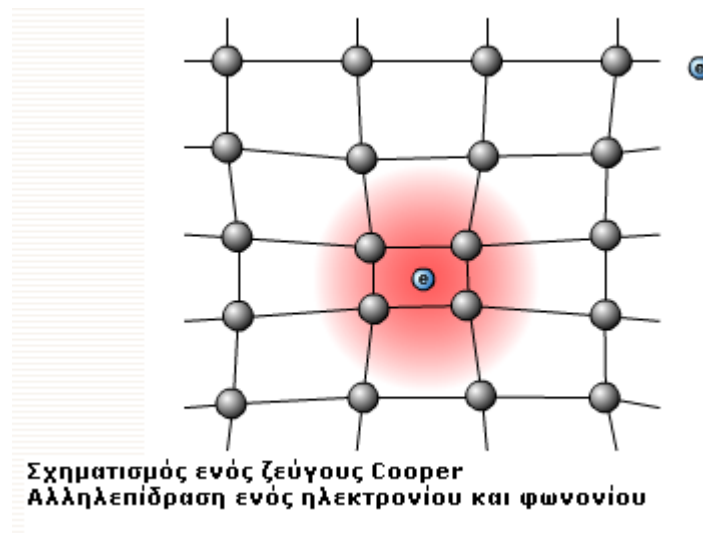
Από την εξίσωση (14) προκύπτει ότι η μαγνητική ροή  $\Phi$  μέσα στο δακτύλιο αντιστοιχεί σε συγκεκριμένες τιμές και είναι κβαντισμένη σε ακέραια πολλαπλάσια της ποσότητας  $2\pi Hc/q$ . Επειδή ήδη έχει βρεθεί ότι το φορτίο είναι  $q = -2e$  για τα ζεύγη ηλεκτρονίων, η κβάντωση ροής σε ένα υπεραγωγό είναι

$$\Phi_0 = 2\pi Hc/2e \cong 2.0678 \times 10^{-7} \text{ gauss-cm}^2 \quad (15)$$

Η μονάδα αυτή της μαγνητικής ροής ορίζεται ως **fluxoid**.

Σημειώνουμε ότι το αποτέλεσμα της εξίσωσης (15) δεν ισχύει εάν η ροή διαπερνά μόνο το δακτύλιο, όπως όταν το υλικό του δακτυλίου ήταν απλό.

Η ολική ροή μέσα στο δακτύλιο,  $\Phi_{ολική}$ , είναι το άθροισμα της ροής  $\Phi_{εξ.}$  από εξωτερικές πηγές



Σχήμα 1.43. Αλληλεπίδραση ενός ζεύγους Cooper με το πλέγμα.

και της ροής  $\Phi_{υπερ.}$  από τα υπεραγωγία ρεύματα που ρέουν στην επιφάνεια του δακτυλίου, δηλ. η ολική ροή είναι:

$$\Phi_{ολική} = \Phi_{εξ.} + \Phi_{υπερ.} \quad (16)$$

Η ροή  $\Phi$  είναι κβαντισμένη. Δεν υπάρχει κανονικά συνθήκη κβαντώσεως στη ροή από εξωτερικές πηγές, έτσι η  $\Phi_{υπερ.}$  πρέπει να είναι τέτοια ώστε η  $\Phi$  να παίρνει κβαντισμένη τιμή.

Εάν ένα μαγνητικό μονόπολο ισχύος  $g$  τοποθετηθεί ακριβώς κάτω από το κέντρο του υπεραγωγίου δακτυλίου, τότε η μαγνητική ροή μέσα στο δακτύλιο είναι  $(g/r^2)(2\pi r^2) = 2\pi g$  και πρέπει να ισούται μ' ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του  $\pi\hbar c/e$ . Τελικά η **ελάχιστη επιτρεπτή τιμή του  $g$  είναι  $\hbar c/2e$** , που είναι το **περίφημο αποτέλεσμα Dirac**.

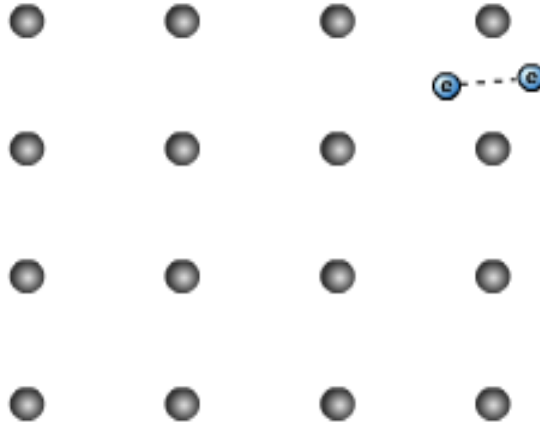
### 1.17.6 Διάρκεια των παραμενόντων ρευμάτων

Έστω ρεύμα που διαρρέει δακτύλιο σύρματος μήκους  $L$  και εμβαδού διατομής  $A$  από υπεραγωγό τύπου I. Το παραμένον ρεύμα διατηρεί μέσα στο δακτύλιο κάποιο ακέραιο αριθμό fluxoid [1.27]. Μία μονάδα μαγνητικής ροής  $\Phi_0$ , που ορίσαμε ως fluxoid δεν μπορεί να διαφύγει έξω από το δακτύλιο και επομένως να ελαττώσει το παραμένον ρεύμα, εκτός εάν, με θερμική διακύμανση ένας ελάχιστος όγκος του υπεραγωγίου δακτυλίου βρεθεί για χρόνο  $dt$  ή  $\Delta t$  στην κανονική κατάσταση. Η πιθανότητα  $P$ , στη μονάδα του χρόνου ώστε ένα fluxoid να βγει έξω, είναι το γινόμενο συχνότητας επί έναν συντελεστή ενέργειας του φράγματος  $\Delta F$ , δηλ.:

$$P = (\text{συχνότητα προσπαθειών})(\text{συντελεστής ενέργειας φράγματος}) \quad (1)$$

Επίσης ο συντελεστής ενέργειας του φράγματος είναι  $e^{(-\Delta F/k_B T)} = \exp(-\Delta F/k_B T)$ , όπου η ελεύθερη ενέργεια του φράγματος είναι:

$$\Delta F \approx (\text{ελάχιστος όγκος})(\text{πλεόνασμα πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας της κανονικής καταστάσεως}) \quad (2)$$



Σχήμα 1.44. Κίνηση του ρεύματος των ζευγών Cooper

Ο ελάχιστος όγκος του δακτυλίου  $V_{\min}$  που πρέπει να επιτρέπει κανονικά ένα **fluxoid** να διαφύγει από άποψη τάξης μεγέθους είναι της τάξεως του  $R\xi^2$ , όπου  $\xi$  είναι το μήκος συνάφειας του υπεραγωγού και  $R$  είναι το **πάχος του σύρματος**.

Το πλεόνασμα της πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας της κανονικής καταστάσεως είναι  $Hc^2/8\pi$ , όπου το πλεόνασμα της ελεύθερης ενέργειας είναι:

$$\Delta F \approx R\xi^2 Hc^2/8\pi \quad (3)$$

Έστω ότι το πάχος του σύρματος είναι  $R = 10^{-4}$  cm, το μήκος συνάφειας  $\xi = 10^{-4}$  cm, και  $Hc = 10^3$  G, τότε:

$$\Delta F \approx 10^{-7} \text{ erg} \quad (3')$$

Προσεγγίζοντας τη θερμοκρασία μεταβάσεως  $T_c$  από το μηδέν, η  $\Delta F$  ελαττώνεται προς το μηδέν, η τιμή όμως που δίνεται είναι μια καλή προσέγγιση μεταξύ του απόλυτου μηδενός και της **0.8 Tc**.

Έτσι ο συντελεστής ενέργειας φράγματος είναι:

$$e^{(-\Delta F/k_B T)} = \exp(-\Delta F/k_B T) \approx \exp(-10^8) \approx 10^{-(4.34 \times 10^7)} \quad (4)$$

Η χαρακτηριστική συχνότητα με την οποία ο ελάχιστος όγκος προσπαθεί να αλλάξει την κατάστασή του πρέπει να είναι της τάξεως του  $E_g/h$ . Εάν  $E_g = 10^{-15}$  erg, η συχνότητα προσπαθειών είναι  $\approx 10^{-15}/10^{-27} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Η πιθανότητα διαφυγής  $P$  υπολογίζεται από την εξίσωση (1):

$$P = 10^{12} 10^{-4.34 \times 10^7} \text{ s}^{-1} \approx 10^{-4.34 \times 10^7} \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

Το αντίστροφο της πιθανότητας  $P$ , είναι ένα μέτρο του χρόνου  $T_{\text{απομάκρυνσης}}$  που απαιτείται σ' ένα fluxoid να βγει έξω,

$$T_{\text{απομάκρυνσης}} = T = 1 / P = 10^{4.34 \times 10^7} \text{ s} < 10^{18} \text{ s} = T_{\text{σύμπαντος}} \quad (6)$$

Η ηλικία του σύμπαντος είναι περίπου μόνο  $10^{18}$  s, έτσι ώστε ένα fluxoid ποτέ δεν θα βγει έξω στην ηλικία του σύμπαντος.

$$T_{\text{απομάκρυνσης}} = T < 10^{18} \text{ s} = T_{\text{σύμπαντος}} \quad (7)$$

**Επομένως, το ρεύμα διατηρείται.**

Υπάρχουν δύο προϋποθέσεις στις οποίες η ενέργεια είναι πολύ μικρότερη οπότε ένα fluxoid μπορεί να παρατηρηθεί να βγαίνει και έξω από ένα δακτύλιο. Οι προϋποθέσεις είναι:

- το υλικό είναι πολύ κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία με  $T \rightarrow T_c$ , όπου το  $H_c$  είναι πολύ μικρό, δηλ.  $H_c \rightarrow 0$ .
- όταν το υλικό του δακτυλίου είναι υπεραγωγός τύπου II και υπάρχουν ήδη **fluxoids** σ' αυτόν

## 1.18 Υπεραγωγοί Τύπου II

Στους υπεραγωγούς τύπου I και II, δεν υπάρχει διαφορά στον μηχανισμό υπεραγωγιμότητας διότι και οι δύο τύποι έχουν παρόμοιες θερμικές ιδιότητες κατά τη μετάβαση από υπεραγωγίμη κατάσταση (superconducting state) σε κανονική κατάσταση (normal state) σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο  $B=0$ . Το φαινόμενο Meissner όμως είναι εντελώς διαφορετικό. Άς δούμε όμως τι ακριβώς συμβαίνει σε κάθε τύπο υπεραγωγού:

### Υπεραγωγοί τύπου I

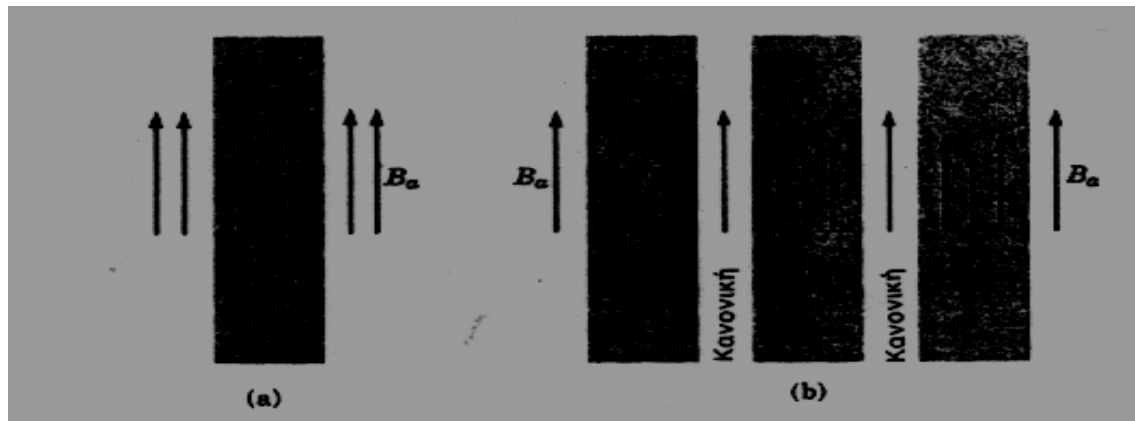
Στους υπεραγωγούς τύπου I εμποδίζεται το μαγνητικό πεδίο μέχρις ότου η υπεραγωγιμότητα καταστραφεί ξαφνικά και τότε το πεδίο διεισδύει εντελώς, όταν η ένταση του πεδίου περάσει την κρίσιμη τιμή της  $H_c$ , ή όταν η θερμοκρασία  $T$ , περάσει την κρίσιμη τιμή  $T_c$ . (δείτε στο σχήμα 9, όπου φαίνονται τα κρίσιμα μεγέθη  $H_c$  και  $T_c$ ).

### Υπεραγωγοί τύπου II

Στους υπεραγωγού τύπου II, το μαγνητικό πεδίο εμποδίζεται τελείως το μαγνητικό πεδίο, μέχρι μία τιμή του μαγνητικού πεδίου  $H_{c1}$ . Πάνω από το  $H_{c1}$  το πεδίο εμποδίζει μερικώς όμως, το δείγμα παραμένει ηλεκτρικά υπεραγωγίμο. Σε ένα πολύ μεγαλύτερο πεδίο  $H_{c2}$ , τελικά η μαγνητική ροή διαπερνά εντελώς το δείγμα και η υπεραγωγιμότητα τελικά μηδενίζεται.

(Ένα εξωτερικό επιφανειακό στρώμα του δείγματος παραμένει ίσως υπεραγωγίμο μέχρι ένα πεδίο  $H_{c3}$  ακόμη μεγαλύτερο).

Σημαντική διαφορά στον υπεραγωγό τύπου I και στον τύπου II είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στην κανονική κατάσταση. Εάν το μήκος συνάφειας  $\xi$ , είναι μεγαλύτερο από το βάθος διεισδύσεως  $\lambda$  ( $\xi > \lambda$ ) τότε ο υπεραγωγός θα γίνει τύπου I. Είναι γνωστό ότι τα πιο καθαρά μέταλλα είναι τύπου I. Αν όμως η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μικρή, το μήκος συνάφειας  $\xi$  είναι μικρό και το βάθος διεισδύσεως  $\lambda$  είναι μεγάλο, δηλ  $\xi < \lambda$ , τότε ο



**Σχήμα 1.45** (α) Διείσδυση μαγνητικού πεδίου σ' ένα λεπτό φιλμ με πάχος  $d$  ίσο προς το βάθος διεισδύσεως  $\lambda$ . Τα βέλη δείχνουν την ένταση του μαγνητικού πεδίου.

(β) Διείσδυση μαγνητικού πεδίου σε μια ομογενή δομή όγκου στην κατάσταση αναμίξεως ή έλικα, με εναλλασσόμενα στρώματα κανονικής και υπεραγώγιμης κατάστασης. Τα υπεραγώγιμα στρώματα είναι λεπτά σε σύγκριση με το  $\lambda$ . Η δομή ελάσματος παρουσιάζεται για ευκολία· η πραγματική δομή αποτελείται από ράβδους της κανονικής κατάστασης που περιβάλλονται από την υπεραγώγιμη κατάσταση. Οι  $N$  περιοχές στην κατάσταση έλικα δεν είναι ακριβώς κανονικές περιγράφονται όμως από μικρές τιμές της πυκνότητας της ενέργειας σταθεροποίησης.

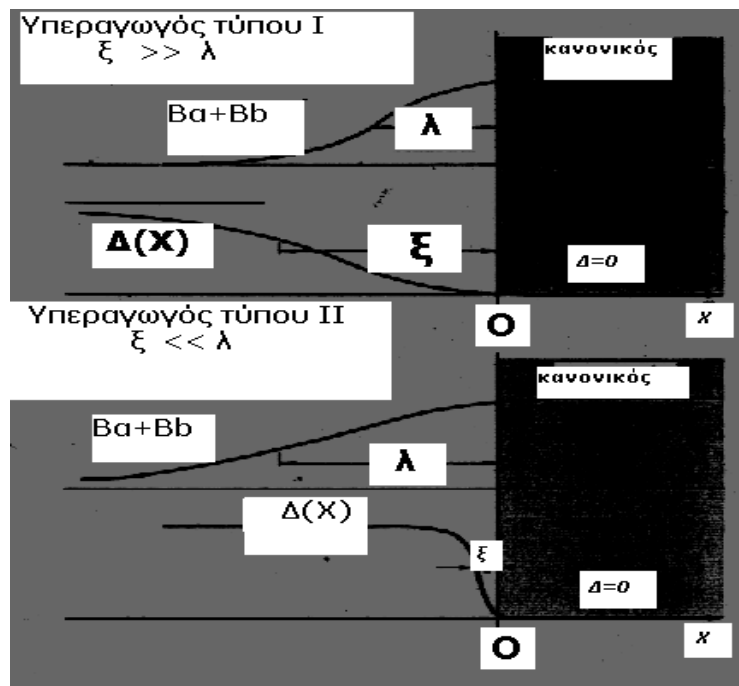
υπεραγωγός γίνεται τύπου II. Τα μέταλλα μπορούν να μετατραπούν από υπεραγωγούς τύπου I σε τύπου II, με την απλή προσθήκη ενός στοιχείου κράματος. Όπως στο σχήμα 1.45, η προσθήκη 2% (w/w) του στοιχείου ινδίου (In) αλλάζει το στοιχείο μόλυβδο (Pb), από τύπου I σε τύπου II, αν και είναι δυνατό να μην αλλάξει η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  καθόλου. Στο κράμα που προέκυψε δεν άλλαξε η ηλεκτρονική δομή του μολύβδου με την προσθήκη 2% κατά βάρος του στοιχείου In. Η μαγνητική συμπεριφορά του κράματος όμως έχει αλλάξει αφού από υπεραγωγός τύπου I έγινε II.

Η θεωρία των υπεραγωγών τύπου II αναπτύχθηκε από τους **Ginzburg, Landau, Abrikosov** και **Gorkov**. Ταυτόχρονα ο **Kunzler**, παρατήρησε ότι σύρματα του  $Nb_3Sn$  μπορούν να μεταφέρουν μεγάλα **υπερεύματα** σε πεδία που πλησιάζουν τα **100 kG**. Η ανακάλυψη αυτή οδήγησε κατόπιν στην εμπορική ανακάλυψη **υπεραγώγιμων μαγνητών ισχυρών πεδίων**.

Ας πάρουμε την ενδιάμεση επιφάνεια μεταξύ μιας περιοχής στην υπεραγώγιμη κατάσταση και μιας περιοχής σε κανονική κατάσταση η οποία έχει μια επιφανειακή ενέργεια,  $E_{\text{επιφ}}$ , που μπορεί να είναι θετική, ή αρνητική μειούμενη όταν αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται. Τότε:

- Ο υπεραγωγός είναι τύπου I όταν η επιφανειακή ενέργεια είναι θετική, δηλ.:  
$$E_{\text{επιφ}} > 0$$
- Ο υπεραγωγός είναι τύπου II όταν η επιφανειακή ενέργεια γίνεται αρνητική καθώς αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο, δηλ.  
$$E_{\text{επιφ}} < 0$$

ενώ πρόσημο της επιφανειακής ενέργειας αντίθετα δεν παίζει κανένα ρόλο για τη θερμοκρασία μεταβάσεως  $T_c$ . Ακόμη, η ενέργεια κάθε υπεραγωγίου στερεού αυξάνεται όταν απομακρύνεται το μαγνητικό πεδίο.



**Σχήμα 1.46.** Μεταβολή του μαγνητικού πεδίου και της παραμέτρου του ενεργειακού χάσματος  $\Delta(x)$  στην ενδιάμεση επιφάνεια της υπεραγωγίμης και της κανονικής περιοχής, για υπεραγωγούς τύπου I και τύπου II. Η παράμετρος του ενεργειακού χάσματος είναι ένα μέτρο της πυκνότητας της ενέργειας σταθεροποίησης της υπεραγωγίμης καταστάσεως.

Ένα παράλληλο πεδίο μπορεί επίσης να διεισδύει σε ένα πολύ λεπτό φιλμ σχεδόν ομοιόμορφα, και φυσικά τότε μόνο ένα μέρος της ροής περνάει από έξω, οπότε η **ενέργεια** του υπεραγωγίου φιλμ **αυξάνεται αργά** μόνο όταν **αυξάνεται το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο**. Αυτό όμως δημιουργεί την απαίτηση για ψηλές εντάσεις του πεδίου που χρειάζονται για την καταστροφή της υπεραγωγιμότητας.

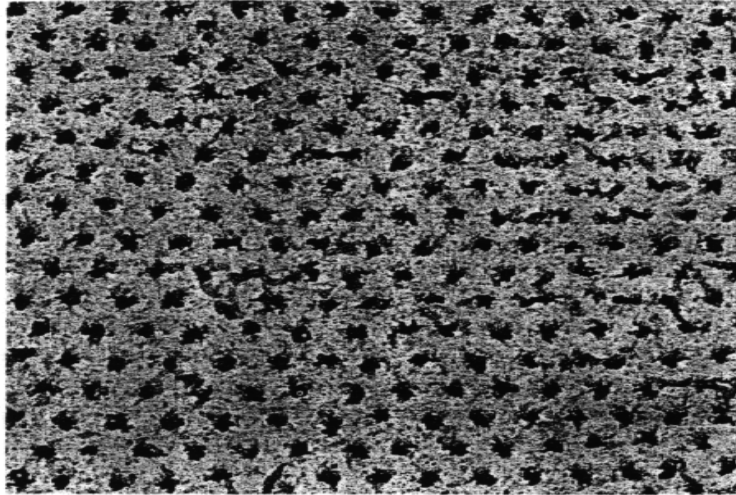
Το φιλμ έχει το συνηθισμένο ενεργειακό χάσμα και είναι χωρίς αντίσταση και δεν είναι υπεραγωγός τύπου II. Τα αποτελέσματα όμως του φιλμ δείχνουν ότι κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορεί να υπάρξει υπεραγωγιμότητα σε μεγάλα μαγνητικά πεδία.

## 1.19 Κατάσταση Έλικα και Υπολογισμός των $H_{C1}$ και $H_{C2}$

Τα αποτελέσματα των λεπτών φιλμς θέτουν το ερώτημα: Υπάρχουν σταθεροί σχηματισμοί ενός υπεραγωγού σ' ένα μαγνητικό πεδίο, με περιοχές της μορφής λεπτών ράβδων (ή πλακών). Στην κανονική κατάσταση και επίσης κάθε κανονική περιοχή περιβάλλεται από μια υπεραγωγίμη περιοχή; Σε μια τέτοια ανάμικτη κατάσταση το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο θα διαπεράσει τις κανονικές λεπτές περιοχές ομοιόμορφα, καθώς επίσης και μέρος του υπεραγωγίου υλικού που τις περιβάλλει.



Ο όρος έλικα ως κατάσταση, περιγράφει την κυκλοφορία των υπεραγωγίμων ρευμάτων σε μορφή της έλικας ή δίνης γύρω από το δείγμα (όπως φαίνεται στο σχήμα 1.47) . [1.46] Οι έλικες αυτές γίνονται αντιληπτές με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και την περίθλαση νετρονίων [1.47]. Διαπιστώθηκε ότι δεν υφίσταται χημικής ή κρυσταλλογραφικής φύσεως διαφορά στις κανονικές και υπεραγωγίμες περιοχές των καταστάσεων έλικας.



*Σχήμα 1.47 Τριγωνικό πλέγμα μαγνητικών γραμμών ροής Φ, στην επιφάνεια της μίας βάσης υπεραγωγίμου κυλίνδρου με τα σημεία εξόδου των γραμμών της μαγνητικής ροής Φ, να περιβάλλονται με λεπτά σιδηρομαγνητικά σωματίδια [1.48]*

Η έλικα ως κατάσταση είναι σταθερή. Επιπλέον το εφαρμοζόμενο πεδίο στην υπεραγωγίμη κατάσταση κάνει την επιφανειακή ενέργεια αρνητική και ειδικά στους υπεραγωγούς τύπου II χαρακτηρίζεται από μια κατάσταση έλικας σταθερή πάνω από μια ορισμένη περιοχή της εντάσεως του μαγνητικού πεδίου, συγκεκριμένα μεταξύ  $H_{c1}$  και  $H_{c2}$ . Το πεδίο  $H_{c1}$  από το βάθος διεισδύσεως  $\lambda$ , και ενώ το εφαρμοζόμενο πεδίο στον κανονικό πυρήνα του fluxoid είναι το ίδιο με το εφαρμοζόμενο πεδίο, θα επεκταθεί και έξω από τον πυρήνα σε μια απόσταση  $\lambda$  στο υπεραγωγίμο περιβάλλον. Έτσι η μαγνητική ροή που έχει ένα απλό πυρήνα είναι  $\pi\lambda^2 H_{c1}$  και πρέπει να ισούται με το κβάντουμ ροής  $\Phi_0$  που υπολογίζεται και είναι:

$$\Phi_0 = 2\pi H_{c1} \lambda^2 \cong 2.0678 \times 10^{-7} \text{ gauss-cm}^2 \quad (1)$$

Συνεπώς η τιμή του μαγνητικού πεδίου είναι:

$$H_{c1} \approx \Phi_0 / \pi\lambda^2 = 2.0678 \times 10^{-7} / \pi\lambda^2 \quad (2)$$

Η ευρεθείσα τιμή είναι αυτή που απαιτείται για την μαγνητική επαγωγή και είναι αυτή που απαιτείται για ένα απλό **fluxoid**. Στην τιμή του μαγνητικού πεδίου  $H_{c2}$  τα **fluxoid** συμπυκνώνονται όσο το δυνατόν πιο σφιχτά, σε συμφωνία με τη διατήρηση της υπεραγωγίμης καταστάσεως και φυσικά όσο επιτρέπει το μήκος συνάφειας  $\xi$ . Το εξωτερικό πεδίο διεισδύει στο δείγμα σχεδόν ομοιόμορφα, με μικρές διακυμάνσεις στη διάταξη των **fluxoid** ενώ ταυτόχρονα κάθε πυρήνας είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά μιας μαγνητικής ροής της τάξεως του  $\pi\xi^2 H_{c2}$ , που είναι επίσης κβαντισμένη σε  $\Phi_0$ . Έτσι έχουμε:

$$H_{c2} \approx \Phi_0 / \pi\xi^2 \quad (3)$$

που δίνει το άνω κρίσιμο πεδίο. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος  $\lambda/\xi$ , τόσο μεγαλύτερος είναι και ο λόγος  $H_{c2} / H_{c1}$ .

Μένει λοιπόν να βρούμε μια σχέση μεταξύ αυτών των κρίσιμων πεδίων και του θερμοδυναμικού κρίσιμου πεδίου  $H_c$  που μετρά την πυκνότητα ενέργειας σταθεροποίησης της υπεραγωγίσιμης καταστάσεως, που είναι γνωστή και ίση με  $H_c/8\pi$  [1.51].

Στον υπεραγωγό τύπου II προσδιορίζουμε το  $H_c$  έμμεσα με θερμιδομετρική μέτρηση της ενέργειας σταθεροποίησης και για τον λόγο αυτό για να εκτιμήσουμε το  $H_{c1}$  σαν συνάρτηση του  $H_c$ , θεωρούμε τη σταθεροποίηση της **καταστάσεως έλικας** στο απόλυτο μηδέν  $T=0$ , με όριο προσμίξεως  $\xi < \lambda$  (περίπτωση που το μήκος συνάφειας είναι μικρό σε σύγκριση με το βάθος διεισδύσεως) [1.52].

Εκτιμούμε στην κατάσταση έλικας την ενέργεια σταθεροποίησης του πυρήνα ενός fluxoid όπως σ' ένα κανονικό μεταλλικό κύλινδρο που μεταφέρει ένα μέσο μαγνητικό πεδίο  $B_a$  [1.53].

Η ακτίνα είναι της τάξεως του μήκους συνάφειας, που είναι το πάχος του όριου μεταξύ των φάσεων N και S (Normal και Superconductor).

Η ενέργεια του κανονικού πυρήνα που αναφέρεται στην ενέργεια ενός καθαρού υπεραγωγού δίνεται από το γινόμενο της ενέργειας σταθεροποίησης επί το εμβαδόν του πυρήνα.

$$(CGS) \quad f_{\text{core}} \approx \frac{1}{8\pi} H_c^2 \times \pi \xi^2 \quad (4)$$

για κάθε μοναδιαίο μήκος.

Η ελάττωση στη μαγνητική ενέργεια εξαιτίας της διεισδύσεως του εφαρμοζόμενου πεδίου  $B_a$  στο υπεραγωγίσιμο υλικό γύρω από τον πυρήνα είναι:

$$(CGS) \quad f_{\text{mag}} \approx -\frac{1}{8\pi} B_a^2 \times \pi \lambda^2 \quad (5)$$

Στο απλό fluxoid αθροίζουμε τις δύο συνεισφορές  $f_{\text{mag}}$ ,  $f_{\text{core}}$  και παίρνουμε

$$(CGS) \quad f = f_{\text{core}} + f_{\text{mag}} \approx \frac{1}{8} (H_c^2 \xi^2 - B_a^2 \lambda^2) \quad (6)$$

Ο πυρήνας είναι σταθερός εάν ισχύει η συνθήκη της αρνητικής ενέργειας:  $f < 0$ , αλλά επιπλέον το πεδίο κατωφλίου κάθε σταθερού **fluxoid** βρίσκεται στην συνθήκη της λύσης της μηδενικής ενέργειας  $f=0$

$$(CGS) \quad f = f_{\text{core}} + f_{\text{mag}} \approx \frac{1}{8} (H_c^2 \xi^2 - B_a^2 \lambda^2) = 0 \quad (6)$$

$$\text{δηλ.} \quad H_c^2 \xi^2 - B_a^2 \lambda^2 = 0 \quad (7)$$

$$H_c^2 \xi^2 = B_a^2 \lambda^2 \quad (8)$$

ή γράφοντας  $H_{c1}$  αντί για  $B_a$ ,

$$H_c \xi = B_a \lambda \quad (H_{c1}=B_a) \quad (9)$$

$$H_c \xi = H_{c1} \lambda \quad (10)$$

$$H_c / H_{c1} = \lambda / \xi \quad (11)$$

ή

$$H_{c1}/H_c \approx \xi/\lambda \quad (12)$$

Το πεδίο καταφλίου ορίζει την περιοχή της θετικής επιφανειακής ενέργειας  $E > 0$ , από την περιοχή της αρνητικής επιφανειακής ενέργειας.

Αν συνδυάσουμε την εξίσωση (3), ( $H_{c2} \approx \Phi_0/\pi\xi^2$ )

Με την (12) έχουμε μία νέα σχέση για το  $H_c$ :

$$\pi\xi\lambda H_c \approx \Phi_0 \quad (13)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (2) ( $H_{c1} \approx \Phi_0/\pi\lambda^2 = 2.0678 \times 10^{-7}/\pi\lambda^2$ ), (3) και (12) δίνει την εξίσωση (14), που συνδέει τις τρεις τιμές  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ ,  $H_c$  που χαρακτηρίζουν το φαινόμενο:

$$(H_{c1}H_{c2})^{1/2} \approx H_c \quad (14)$$

Η σχέση αυτή στην ουσία συνδέει τα κρίσιμα πεδία  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  και το **θερμοδυναμικό κρίσιμο πεδίο  $H_c$  που μετράει την πυκνότητα της ενέργειας σταθεροποίησης της υπεραγωγίμης κατάστασης**, που έχει τιμή ως γνωστόν

$$d = H_c \lambda / 8\pi \quad (15)$$

Άλλωστε, το  $H_c$  σε έναν υπεραγωγό τύπου II μπορεί να υπολογιστεί μόνο έμμεσα με θερμομετρική μέτρηση της ενέργειας σταθεροποίησης [1.54], [1.55], [1.56], [1.57].

## Βιβλιογραφία

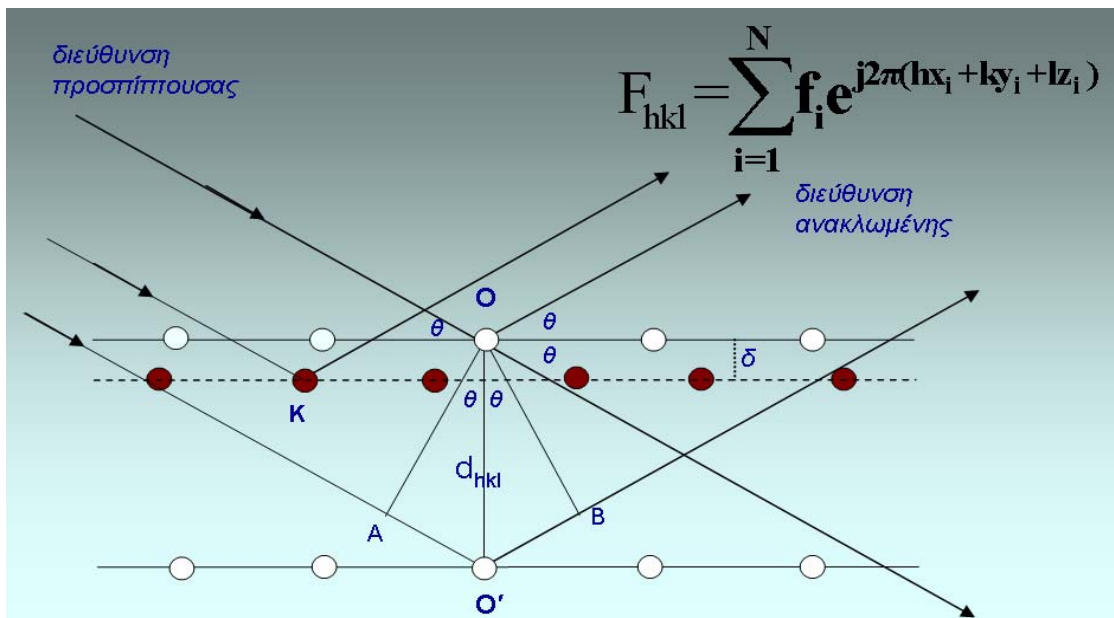
- 1.1 **H Kamerlingh Onnes**, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) 14, 113, 818 (1911):  
C.J.Gorter, Rev. Mod. Phys. 36, 1 (1964)
- 1.2 **Meissner και Ochsenfeld**, Naturwiss 21, 787 (1933).
- 1.3 **BCS Theory**, J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schriffer, Phys.Rev.106, 162, (1957), 108, 1175 (1957).
- 1.4 **File J. και Mills R.G.**, Phys. Rev. Letters 10, 93 (1963).
- 1.5 **A. Haller et al.**Eddy current tomography using rotating magnetic fields for deep SQUID NDE. 1997 *Supercond. Sci. Technol.* **10** 901-903 doi:10.1088/0953-2048/10/12/008.
- 1.6 **Chiba, A.**; Okada, H.; Tada, T.; Kudo, H.; Nakazawa, H.; Mitsuhashi, K.; Ohara, T.; Wada, H. Removal of arsenic from geothermal water by high gradient magnetic separation, *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on* page(s): 952-954, Volume: 12, Issue: 1, Mar 2002.
- 1.7 **Nishijima, S.**; Izumi, Y.; Takeda, S.; Suemoto, H.; Nakahira, A.; Horie, S. Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation, *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*. On page(s): 1596- 1599, Volume: 13, Issue: 2, June 2003.
- 1.8 **Mulcahy, T.M.**; Hull, J.R. A superconducting solenoid and press for permanent magnet fabrication, *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*.On page(s): 1668-1671, Volume: 13, Issue: 2, June 2003.
- 1.9 **J.G.Bednorz, A.Muller**, Z. Phys., B64, 189-193 (1986).
- 1.10 **Wu M.K.**, Ashburn R.J., Torng J.C., Hor H.P., Meng L.R., GaO L., Huang J.Z., Wang Q.Y., Chu C.W., Phys. Rev. Letters 58, 908-910 (1987).
- 1.11 **Maeda H.**, Tanaka Y., Fukutoma M., Asamo T., Jpn. J. Applied Physics, 27 (2) 209-210 (1998).
- 1.12 **Sheng Z.Z., Herman A.M.**, Nature 332,138-139 (1998).
- 1.13 **H. Maeda**, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano. A New High-*T<sub>c</sub>* Oxide Superconductor without a Rare Earth Element . Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209-L210.
- 1.14 **Tohru Den** and Jun Akimitsu .Superconductivity in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$  System and the Excess of Hole Concentration in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_y$  ( $n=0$  and 1). Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 28 (1989) L193-L196. Part 2, No. 2, 20 February 1989.
- 1.15 **Wang Lanping**, He Jian, and Wang Guowen. Tunneling measurement of the energy gaps in the superconductors Y-Ba-Cu-O and Tl-Ba-Ca-Cu-O. Phys. Rev. B 40, 10954 - 10957 (1989). Physics Department, Peking University, Beijing, China.
- 1.16 **Mun-Seog Kim**,Kyu-Tae Kim,Heon-Jung Kim,Kyung-Hee Kim,Jin-Ju Ko,Jung-Dae Kim,Sung-Ik Lee,A.Iyo and Y.Tanaka, Reversible magnetization and irreversibility line of tri-layer superconductor  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{O},\text{F})_2$  with  $T_c \sim 108^\circ\text{K}$ .Solid State Communications, Volume 133,Issue 7,February 2005,p. 459-463.

- 1.17 Ovshinsky S.R.**, Young R.T., Allred D.D., DeMaggio G. and Van der Leeden G.A., Superconductivity at 155 K, Physical Review Letters, Volume 58, Number 24, 15 June 1987, p.2579-2581.
- 1.18 A.I.P. Handbook**, 3<sup>rd</sup> edition.
- 1.19 Gavalier J.R.**, Appl. Phys. Letters 23, 480 (1973).
- 1.20 Carbotte J.P.**, Dynes R.C., Phys. Rev. 172, 476 (1968) Experiments with Cs, J. Wittig. Phys. Rev. Letters 24, 812 (1970).
- 1.21 Charles Kittel**, Introduction to Solid State Physics, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1979, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Εισαγωγή στη Φυσική Στερεάς Καταστάσεως, Έκδοση Γ. Πνευματικού, μετάφραση Χ. Παπαγεωργόπουλου.
- 1.22 David Goodstein**, Judith Goodstein. Richard Feynman and the History of Superconductivity. Phys. perspect. 2 (2000) 30–47.
- 1.23 Dahl**, “Superconductivity after World War I and circumstances surrounding the discovery of a state  $B=0$ ” Historical Studies in the Physical and Biological Sciences 16 (1986), pp. 1-58.
- 1.24 W. Meissner**, R. Ochsenfeld, Naturwiss, 21, 787 (1933).
- 1.25 Lillian Hoddeson**, Gordon Baym and Michael Eckert, The Development of the Quantum Mechanical Electron Theory of Metals, 1926-1933 (ref.9), pp.88-181, esp. pp.140-153.
- 1.26 Andrei Mourachkine**, Room Temperature Superconductivity, Cambridge International Science Publishing, 2004, University of Cambridge, United Kingdom.
- 1.27 Heike Kamerlingh Onnes**, Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium, Nobel Lecture, December 11, 1913.
- 1.28 A. Abrikosov**, Sov.Phys. JETP, 5, 1174 (1957).
- 1.29 S. Foner**, E.J. McNiff, Jr., B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens and E. Corenzwit. Physics Letters 31A, 349 (1970).
- 1.30 A. Abrikosov**, Institute of Physical Problems, USSR. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. Soviet Physics JETP 5, 1174 (1957); In Russian: Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 1442 (1957).
- 1.31 N.E. Phillips**, Phys. Rev. 134, 385 (1964).
- 1.32 L. N. Cooper**, Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
- 1.33 J. Bardeen**, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957) **108ξ**, 1175 (1957).
- 1.34 F. London και H. London**, Proc. Roy. Soc. (London) **A149**, 72 (1935), Physica **2**, 341 (1935).
- 1.35 Supraletung**, Michael Kathke, Seminarleitung, Prof. Dr. rer. Nat. Samm, Seminar Festkörperphysik, Veranstaltet im WS97/98 vom, 7.11.1999.
- 1.36 I. Giaever and K. Megerle**, Phys. Rev. **122**, 1101 (1961).
- 1.37 Giaever I.**, Phys. Rev. **5**, 147 464 (1960)
- 1.38 Bardeen J.**, Physics Rev. **6**, 57 (1961)
- 1.39 W.H. Parker**, B.N. Taylor και D.N. Langenberg, Phys. Rev. Letters **18**, 287 (1967).
- 1.40 N.A. Οικονόμου**, A.K. Θαναηλάκη, Φυσική και Τεχνολογία των Ημιαγωγών, Θεσσαλονίκη, 1983, ΑΠΘ.

- 1.41 **J.W. Garland**, Jr. Phys. Rev. Letters, **11**,114 (1963).
- 1.42 **W.I.McMillan**,Phys. Rev.**167**,331 (1968).
- 1.43 **James F. Annett**, Superconductivity, Superfluids and Condensates, Oxford University Press, 2004.
- 1.44 **Gorter C.I.**, Physica 23,45 (1957)
- 1.45 **Gorter C.I. και Poters M.L.**,Physica 24,169 (1958)
- 1.46 **Richard H. Bube**, Εισαγωγή στη Φυσική της Στερεάς Κατάστασης, Μετάφραση Γεώργιος Θεοδώρου Καθηγητής Α.Π.Θ. ,3<sup>η</sup> έκδοση, Academic Press,New York, Φυσικό Τμήμα, Α.Π.Θ., ΕΣΠ,ΑΘΗΝΑ,1995.
- 1.47 **U. Ullmaier**, Comments in Solid State Physics 5, 81 (1973).
- 1.48 **Beckmann et al.**, Physical Review Letters, 5 November 2004.
- 1.49 **Brandt E.**, Η Longitudinal critical current in type II superconductors. II. Helical vortex instability near the surface Journal of Low Temperature Physics Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Physik, Stuttgart, Germany, Volume 44,Numbers 1-2 / July, 1981
- 1.50 **Brandt E. H.**, *J. Low Temp. Phys.* **44**, 33 (1981).
- 1.51 **Clem J. R.**, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1425 (1977).
- 1.52 **Cave J. R. and Evetts J. E.**, *Phil. Mag. B* **37**, 111 (1978).
- 1.53 **Kramer E. J.**, *J. Appl. Phys.* **49**, 742 (1978).
- 1.54 **Schmucker R. and Kronmüller H.**, *Phys. Stat. Sol. (b)* **61**, 181 (1974).
- 1.55 **Brandt E. H.**, *Phys. Lett.* **77A**, 484 (1980).
- 1.56 **Larkin I. and Ovchinnikov Yu. N.**, *J. Low Temp. Phys.* **34**, 409 (1979).
- 1.57 **Brandt E. H.**, *J. Low Temp. Phys.* **26**, 709, 735 (1977).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

## ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ





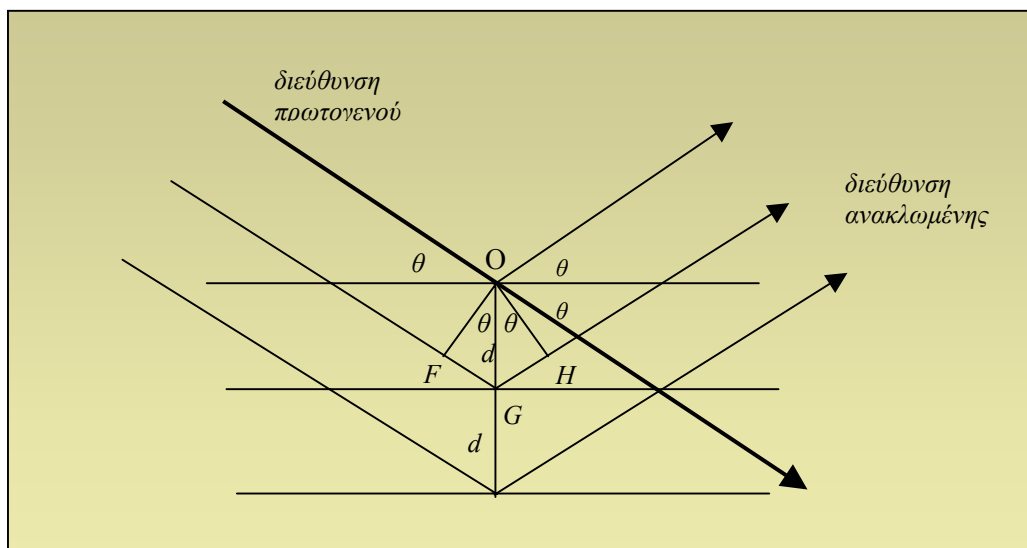


## 2. Περίθλαση ακτινοβολίας από κρυσταλλικό πλέγμα

Το φαινόμενο της περίθλασης του φωτός από δύο σχισμές είναι γνωστό από την κλασική Οπτική και η επέκτασή του σε  $N$  σχισμές, αναφέρεται ως **φράγματα περίθλασης** [2.1]. Ένα κρυσταλλικό πλέγμα, που αποτελείται από εναλλαγές δικτυωτών επιπέδων και διακένων σε σταθερές αποστάσεις σε κάθε διεύθυνση, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τρισδιάστατο φράγμα περίθλασης. Συνεπώς, αν σε ένα κρύσταλλο πέσει ακτινοβολία με κατάλληλο μήκος κύματος, θα έχουμε φαινόμενα περίθλασης. Βέβαια κατάλληλες για το φαινόμενο της περίθλασης είναι κυρίως ακτινοβολίες όπως οι ακτίνες  $X$  και τα νετρόνια, που παρουσιάζουν μαγνητική ροπή και αλληλεπιδρούν με τα άτομα των μαγνητικών κρυσταλλικών υλικών και έτσι έχουν ιδιαίτερη σημασία στη μελέτη της δομής μαγνητικών υλικών. Επίσης μπορούν να είναι ηλεκτρόνια με κατάλληλη ταχύτητα αφού, σύμφωνα με τον **de Broglie**, σωματίδιο με ορμή  $p$  αντιστοιχεί σε κύμα με μ.κ.  $\lambda=h/p$ , όπου  $h$  η σταθερά του **Plank** [2.2].

### 2.1 Περίθλαση των ακτίνων $X$ από κρύσταλλο. Εξίσωση Bragg

Όταν δέσμη ακτίνων  $X$  πέφτει πάνω σε ένα κρύσταλλο διεγείρει τα άτομα αυτού προς εκπομπή σύμφωνης ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα κύματα που εκπέμπονται συμβάλλουν μεταξύ τους εκλεκτικά μόνο προς ορισμένες διευθύνσεις. Το φαινόμενο αυτό καλείται περίθλαση των ακτίνων  $X$  από κρύσταλλο και ανάγεται στο πρόβλημα της αλληλεπίδρασης ακτίνων  $X$  και ύλης. Απλοποιημένη ερμηνεία του φαινομένου δίνεται παρακάτω.



**Σχήμα 2.1** Ερμηνεία της εξίσωσης Bragg

Ας θεωρήσουμε ομάδα παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων, με ίδιο περιεχόμενο ατόμων, και πρόσπτωση δέσμης παραλλήλων ομοφασικών ακτίνων  $X$  υπό γωνία  $\theta$  ( $\theta$ =γωνία επιπέδων-δέσμης). Τα περιθλώμενα κύματα κατά τη διεύθυνση διάδοσης έχουν επίσης την ίδια φάση. Το φαινόμενο είναι ανάλογο της ανάκλασης του ορατού φωτός δηλ. η γωνία πρόσπτωσης (όπως ορίστηκε παραπάνω) είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, το

μέρος της δέσμης που περιθλάται από το δεύτερο επίπεδο διανύει μεγαλύτερη διαδρομή από εκείνη του πρώτου. Αν η διαφορά του δρόμου

$$FG+GH = 2FG = 2d\sin\theta$$

είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ( $n\lambda$ ), τότε όλα τα περιθλώμενα κύματα, αφού έχουν την ίδια φάση στο μέτωπο διάδοσης, συμβάλλουν. Έτσι προκύπτει η συνθήκη συμβολής των κυμάτων η γνωστή ως **εξίσωση Bragg [2.3]**

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος  
 $n$  ακέραιος αριθμός  
 $d$  η ισαπόσταση των παραλλήλων επιπέδων  
 $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης (γωνία περίθλασης ή γωνία Bragg)

Η εξίσωση Bragg, βασικότερη στην μελέτη των κρυσταλλικών σωμάτων, εκφράζει τη συνθήκη που πρέπει να πληρούται για να προκύψει ανάκλαση. Ο ακέραιος αριθμός  $n$  συμβολίζει την τάξη της ανάκλασης. Για  $n=1,2,3,\dots$  έχουμε την πρώτη, δεύτερη, τρίτη κ.ο.κ τάξης ανάκλαση. Επί πλέον, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, για γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  η διεύθυνση της ανακλωμένης σχηματίζει πάντοτε γωνία  $2\theta$  με τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτό σημαίνει ότι η ανακλωμένη μπορεί να ανιχνευθεί σε θέση που αποκλίνει από την προσπίπτουσα κατά γωνία  $2\theta$ .

**Παρατήρηση.** Συνήθως επειδή δεν ενδιαφέρει η τάξη αλλά αυτή καθαυτή η ανάκλαση, λαμβάνεται  $n=1$ , δηλαδή

$$\lambda=2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (3)$$

όπου το  $d_{hkl}$  εκφράζει την απόσταση του επιπέδου ( $hkl$ ) από την αρχή των αξόνων και  $\theta_{hkl}$  την αντίστοιχη γωνία Bragg του ίδιου επιπέδου ( $hkl$ ).

## 2.2 Επίδραση του περιεχομένου της κυψελίδας στην ένταση των ανακλάσεων. Παράγων Δομής

Για τα άτομα O, K έχουμε

$$F_{hkl}=F_O+F_K=f_O(\cos\varphi_O+j\sin\varphi_O)+f_K(\cos\varphi_K+j\sin\varphi_K)=f_O\exp(j\varphi_O)+f_K\exp(j\varphi_K).$$

Για ένα σύνολο ατόμων O, K, L, M,.... έχουμε:

$$F_{hkl}=f_O\exp(j\varphi_O)+f_K\exp(j\varphi_K)+f_L\exp(j\varphi_L)+f_M\exp(j\varphi_M)+ \dots = \sum_{i=1}^N f_i \exp(j\varphi_i) \quad (4)$$

Όπου  $N$  = πλήθος ατόμων.

$f_i$  = ατομικός παράγων σκέδασης ή σκεδαστική ικανότητα του  $i$  ατόμου.

$\varphi_i$  = διαφορά φάσης που δίνεται από τη σχέση

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{d} n \quad (5)$$

Το  $n$  είναι ακέραιος που δηλώνει την τάξη της ανάκλασης.

Αλλά από την εξίσωση επιπέδου έχουμε:

$$h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} = \frac{\delta}{d} \quad (6)$$

και αν τεθούν κλασματικές συντεταγμένες

$$x_i = X_i/a, \quad y_i = Y_i/b, \quad z_i = Z_i/c \quad (7)$$

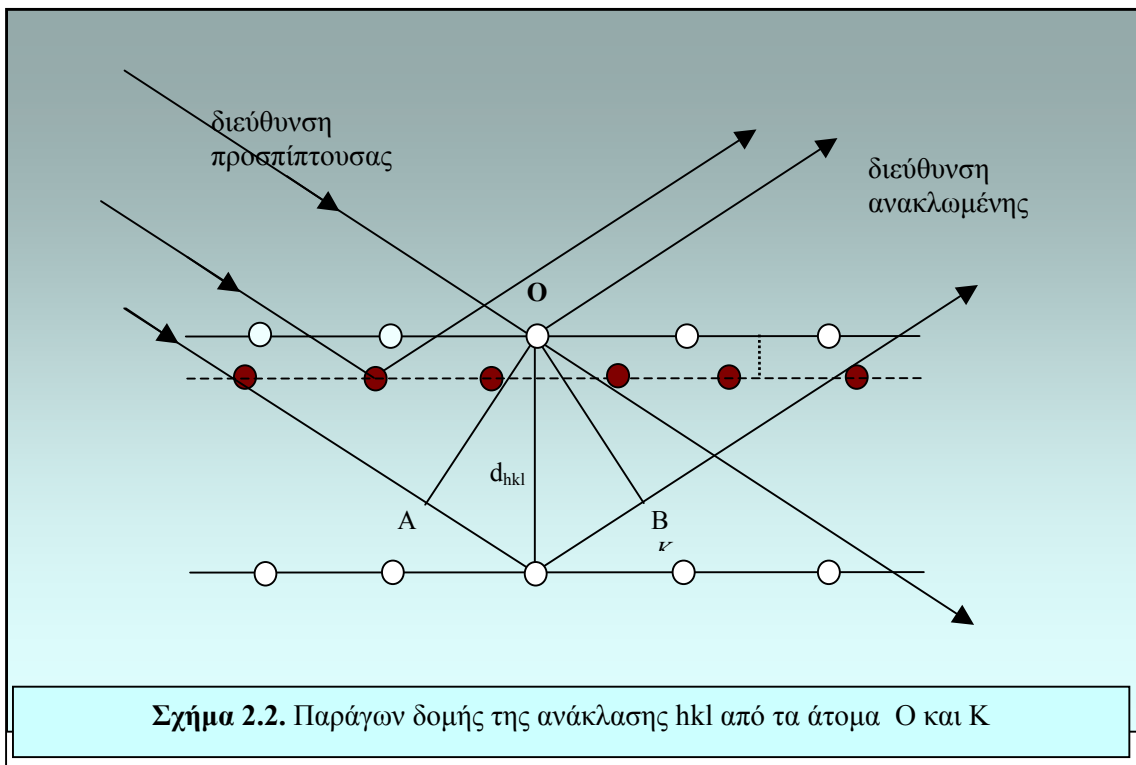
προκύπτει 
$$hx_i + ky_i + lz_i = \frac{\delta}{d} \quad (8)$$

και επομένως η φάση του κύματος που προκύπτει από το  $i$  άτομο γράφεται:

$$\phi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (9)$$

και είναι φανερό ότι εξαρτάται από τους δείκτες του ανακλώντος επιπέδου αλλά και τις συντεταγμένες του ατόμου.

Έτσι ο παράγων δομής γράφεται:



$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp[2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)] = \sum_{i=1}^N f_i e^{j2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} = \sum_{i=1}^N f_i \exp(j\phi_i) \quad (10)$$

Για όμοια άτομα η σχέση (10) γίνεται:

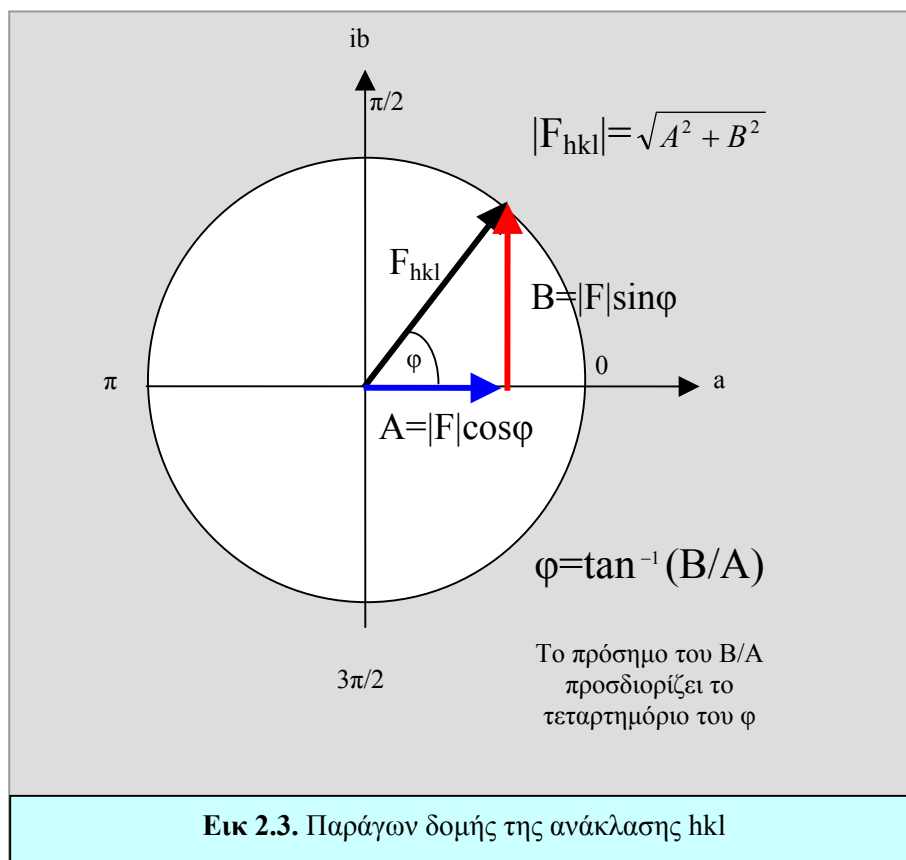
$$F_{hkl} = f_i \sum_{i=1}^N e^{j2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

Ο όρος 
$$S = \sum_{i=1}^N e^{j2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (11)$$

ονομάζεται **παράγων συμμετρίας**

Η σχέση (10) γράφεται και ως εξής:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + j \sum_{i=1}^N f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (12)$$



και αν τεθεί

$$A = \sum_{i=1}^N f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

και

$$B = \sum_{i=1}^N f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (13)$$

τότε ο παράγων δομής γράφεται με τη μορφή:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + jB_{hkl} \quad (14)$$

Δηλαδή, ως μιγαδικός αριθμός που έχει για πραγματικό μέρος το  $A_{hkl}$  και φανταστικό το  $B_{hkl}$ .

Το **μέτρο** του μιγαδικού δίνεται από τη σχέση

$$|F_{hkl}| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (15)$$

ενώ το **όρισμά του**  $\varphi_{hkl}$  προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} = \tan \varphi_{hkl} \quad (16)$$

## 2.3 Πορεία προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ουσίας

Προσδιορισμός, εύρεση ή ανεύρεση της κρυσταλλικής δομής μιας ουσίας είναι η εύρεση της κατανομής των ατόμων της ουσίας στον χώρο της κυψελίδας, που να προσεγγίζει όμως με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την πραγματική. Αυτός ο προσδιορισμός στηρίζεται στην επεξεργασία των εντάσεων που μετρώνται από την ανάκλαση των δεσμών των ακτίνων X και θεωρείται ότι έχει επιλυθεί μία δομή όταν οι τιμές  $F_o$  των παραγόντων δομής από την μέτρηση συμφωνούν με ικανοποιητικό τρόπο με τις τιμές  $F_c$  από υπολογισμό. Βέβαια αυτή η συμφωνία είναι τόσο καλύτερη όσο πιο μεγάλη είναι η ακρίβεια των μετρήσεων των εντάσεων των ανακλάσεων [2.12]. Την λύση στο πρόβλημα αυτό και γενικότερα στην ακρίβεια των μετρήσεων των εντάσεων των τιμών των  $F_o$  λύνουν σήμερα τα αυτόματα περιθλασίμετρα μονοκρυστάλλων ή κρυσταλλικής σκόνης. Έτσι σε γενικές γραμμές η πορεία του προσδιορισμού μιας κρυσταλλικής δομής ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

### 1) Πειραματικό μέρος:

- Επιλογή κατάλληλου κρυστάλλου για τις μετρήσεις
- Προσδιορισμός των σταθερών κυψελίδας και της ομάδας συμμετρίας χώρου
- Μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων  $hkl$

### 2) Υπολογιστικό μέρος

- Διόρθωση των μετρήσεων
- Αναγωγή των μετρήσεων
- Στατιστική των μετρήσεων

### 3) Προσδιορισμό της δομής

- Εύρεση του περιεχόμενου της κυψελίδας
- Αρχική κατανομή των ατόμων της
- Εύρεση προτύπου δομής
- Βελτίωση των παραμέτρων θέσεως
- Συντελεστές θερμικής κίνησης των ατόμων
- Υπολογισμός ενδοατομικών αποστάσεων
- Υπολογισμός και γωνιών
- Παράσταση της δομής

### 4) Κριτική επεξεργασία της δομής

- Μελέτη του είδους των δεσμών
- Συσχέτιση της δομής της ουσίας με διάφορες χημικές ιδιότητες.

## 2.4 Μέθοδοι μελέτης κρυσταλλικής σκόνης

Οι κυριότερες μέθοδοι μελέτης κρυσταλλικής σκόνης είναι οι:

- Μέθοδος Debye-Scherrer [2.9]
- Μέθοδος Guinier [2.10]
- Μέθοδος Αυτόματου περιθλασιμέτρου σκόνης ή περιθλασίμετρου 2 κύκλων, μέθοδος Bragg-Brentano [2.19], [2.20], [2.21], [2.22].

Οι πρώτη μέθοδος μελέτης είναι φωτογραφική, και παρουσιάζει ως εκ τούτου σημαντικές αδυναμίες. Η δεύτερη ήταν φωτογραφική αλλά εξελίχθηκε σε αυτόματη και ψηφιακή. Ωθηση στην εξέλιξη έδωσε η ανακάλυψη των ηλεκτρονικών υπολογιστών που οδήγησαν τους ερευνητές σε ενιαίες υπολογιστικές μεθόδους για όλα τα κρυσταλλογραφικά συστήματα. Η επανάσταση όμως στις μεθόδους μελέτης ήρθε με το αυτόματο περιθλασίμετρο 2 κύκλων, το οποίο είναι εύκολο στη χρήση του και μεγάλης ακριβείας.

#### 2.4.1 Μέθοδος Guinier

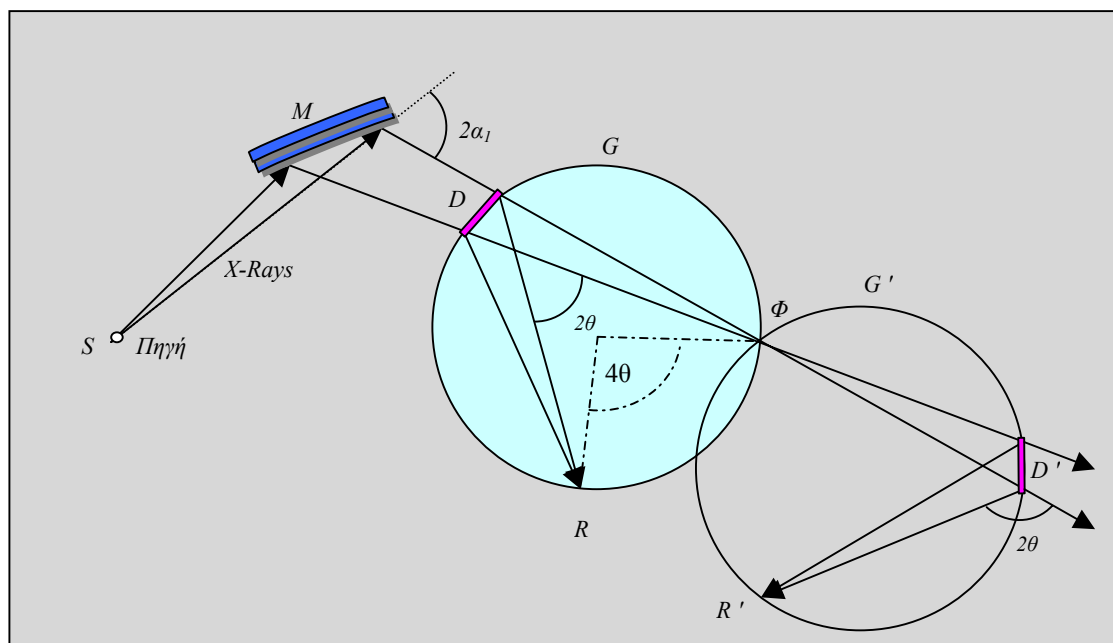
Όταν η αποκλίνουσα πολυχρωματική δέσμη, γραμμικής εστίας, πέσει στον μονοχρωμάτορα  $M$  (σχήμα 2.4) υπό ορισμένη γωνία  $\alpha_1$  (γωνία μονοχρωμάτορα), ένα μέρος αυτής, με ορισμένο μήκος κύματος  $\lambda_{Ka1}$ , πληροί την εξίσωση Bragg ( $\lambda_{Ka1} = 2d \sin \alpha_1$ ) και ανακλάται, αποκλίνοντας από την αρχική διεύθυνση κατά γωνία  $2\alpha_1$ . Το υπόλοιπο μέρος της δέσμης, με διάφορα μήκη κύματος ( $\lambda_{Ka2}$ ,  $\lambda_{K\beta}$ ), πληροί τις αντίστοιχες εξισώσεις Bragg, αποκλίνοντας κατά διάφορες γωνίες,  $2\alpha_2$  και  $2\beta$ , αντίστοιχα. Θέτοντας μετά την ανάκλαση ένα παράθυρο (σχισμή, slit) στην κατάλληλη θέση, αφήνουμε να διέλθει η  $K\alpha_1$  και αποκόβουμε τις άλλες ακτινοβολίες. Η λαμβανόμενη, μονοχρωματική πλέον δέσμη, συγκλίνει στη θέση  $\Phi$ , εστιαζόμενη κατά ευθεία γραμμή, παράλληλη προς τη γενέτειρα του κυλινδρικού μονοχρωμάτορα. Στην πορεία της συγκλίνουσας μονοχρωματικής δέσμης, τοποθετείται ο κυλινδρικός θάλαμος με τον άξονά του παράλληλο προς τη γενέτειρα του μονοχρωμάτορα. Η δέσμη, διερχόμενη δια μέσου του δείγματος, εστιάζεται στη γραμμική εστία  $\Phi$ , που ταυτίζεται με μια γενέτειρα του θαλάμου. Στη θέση της γενέτειρας αυτής αποτυπώνεται το γραμμικό ίχνος της πρωτογενούς δέσμης.

Ταυτόχρονα όμως, η δέσμη των ακτίνων, διερχόμενη δια μέσου του δείγματος  $D$ , συναντά τα διάφορα επίπεδα των **κρυσταλλιτών** υπό διάφορες γωνίες. Μερικές από τις γωνίες αυτές πληρούν την εξίσωση **Bragg** με αποτέλεσμα να λαμβάνονται ανακλώμενες δέσμες, οι οποίες εστιάζονται επίσης στις γενέτειρες ( $R$ ) του κυλινδρικού θαλάμου, αποκλίνοντας από την προσπίπτουσα κατά γωνία  $2\theta$ . Έτσι, λοιπόν, η μορφή του διαγράμματος *Guinier* είναι μια σειρά από παράλληλες γραμμές (γενέτειρες) με αρχική γραμμή το ίχνος της πρωτογενούς.

Ο θάλαμος **Guinier** μπορεί να τοποθετηθεί στη θέση  $G$ , οπότε λαμβάνονται οι **πρόσθιες ανακλάσεις**, ή στη θέση  $G'$ , οπότε λαμβάνονται οι **παλίνδρομες**.

Στο σχήμα 2.4 μεταξύ των διευθύνσεων DR, DΦ είναι  $2\theta$ , ενώ αντίστοιχη επίκεντρος  $RO\Phi = 4\theta$  (rad). Επομένως, το μήκος του τόξου  $s$  δίνεται από τη σχέση

$$s = 4 \theta R \quad (17)$$



**Σχήμα 2.4** Γεωμετρία της κάμερας **Guinier** που χρησιμοποιείται στην μέθοδο μέτρησης κρυσταλλικής σκόνης με την μέθοδο **Guinier-Sherrer**

## 2.4.2 Αυτόματο περιθλασίμετρο σκόνης-Μέθοδος Bragg-Brentano

Το **περιθλασίμετρο (Diffractometer)** δύο κύκλων είναι το τελειότερο όργανο, που χρησιμοποιείται σήμερα, για τη μελέτη κρυσταλλικών ουσιών σε μορφή σκόνης. Τα κύρια μέρη του περιθλασιμέτρου είναι τα εξής:

- Ηλεκτρικό σύστημα ψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων X.
- Λυχνία ακτίνων X, λεπτής γραμμικής εστίας.
- Μονοχρωμάτορας εστιασμού, όμοιος με εκείνον της κάμερας Guinier.
- Γωνιόμετρο δύο κύκλων  $\theta$ ,  $2\theta$ , με κοινό άξονα στροφής (άξονας του περιθλασιμέτρου).
- Κινητήρας των κύκλων.
- Θάλαμος και δειγματοδόχος τράπεζα.
- Μετρητής Geiger ή άλλη μετρητική διάταξη.
- Σύστημα μετατροπής του ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface).
- Ηλεκτρονικό σύστημα με Ηλεκτρονικό Υπολογιστή.
- Πληκτρολόγιο.

Η ονομασία *περιθλασίμετρο δύο κύκλων* οφείλεται στον αριθμό των δυνατών περιστροφικών κινήσεων, με τη βοήθεια των οποίων είναι δυνατή η λήψη και η μέτρηση των ανακλάσεων της κρυσταλλικής σκόνης. Το δείγμα, ορθογωνίου σχήματος και συγκρατείται με ειδική τράπεζα έτσι, ώστε ο άξονας του περιθλασιμέτρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνειά του. Για τη λήψη των ανακλάσεων των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων, **στρέφεται το δείγμα γύρω από τον άξονα του περιθλασιμέτρου** κατά τις αντίστοιχες γωνίες *Bragg*, γράφοντας έτσι τον **κύκλο  $\theta$** . Ταυτόχρονα και προκειμένου να μετρηθεί η ανακλώμενη, που βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με την προσπίπτουσα και σχηματίζει γωνία  $2\theta$  με αυτήν, στρέφεται ο βραχίονας του μετρητή γύρω από τον άξονα κατά γωνία  $2\theta$  γράφοντας τον ομοεπίπεδο **κύκλο  $2\theta$** .



*Σχήμα 2.5 Παλιό περιθλασίμετρο σκόνης γεωμετρίας  $\theta$ - $2\theta$ , με οριζόντιο άξονα στροφής (Philips PW1050. Εργ. Εφαρμ. Φυσικής, Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ.)*

Σήμερα, κυκλοφορούν στην αγορά διάφοροι τύποι περιθλασιμέτρων κρυσταλλικής σκόνης. Όλοι, πάντως, λειτουργούν βάσει της ίδιας γενικής αρχής, διαφέρουν όμως, ως προς τη διεύθυνση του άξονά τους, που είναι άλλοτε *οριζόντιος* (σχήμα 2.5, 2.6), και άλλοτε *κατακόρυφος*.

Η μέτρηση της έντασης της ανακλώμενης δέσμης γίνεται, όπως ήδη αναφέραμε, με **μετρητή Geiger** ή άλλη **μετρητική διάταξη** [ 2.26], [2.27], [2.28], [2.29]. Ο μετρητής συνδέεται με κατάλληλα ηλεκτρονικά κυκλώματα για την ενίσχυση του σήματος που δέχεται και την μετατροπή των *παλμών/sec* (**counts per second, c/s ή cps**) σε *σχετική ένταση*. Η συλλογή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων γίνεται με διάφορους τρόπους, πάντοτε όμως, σε συνάρτηση με τη γωνία  $2\theta$ .

Αναφέρουμε εδώ

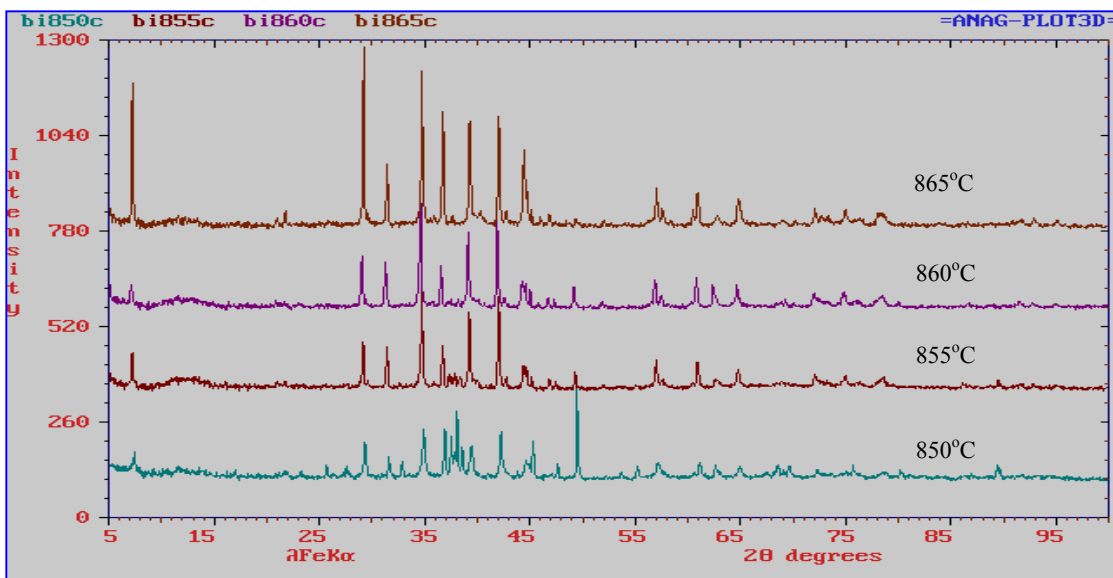
- την καταγραφή του προφίλ της μετρούμενης έντασης, συναρτήσει του  $2\theta$ , πάνω σε ταινία χιλιοστομετρικού χαρτιού υπό μορφή συνεχούς γραμμής (σχήμα 2.7) και



- τη βηματική, ως προς  $2\theta$  (*step-scan mode*), καταγραφή των μέτρων των εντάσεων στο χαρτί του τηλετύπου, ή την εγγραφή σε κασσέττα μαγνητοφώνου, ή σε δίσκο - δισκέττα H/Y.



Σχήμα 2.6 Το νέο περιθλασίμετρο σκόνης, γεωμετρίας  $\theta$ - $\theta$  (Rigaku) με οριζόντιο άξονα στροφής. [Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φυσικής, Φυσικού Τμήματος του Α.Π.Θ., 2007]



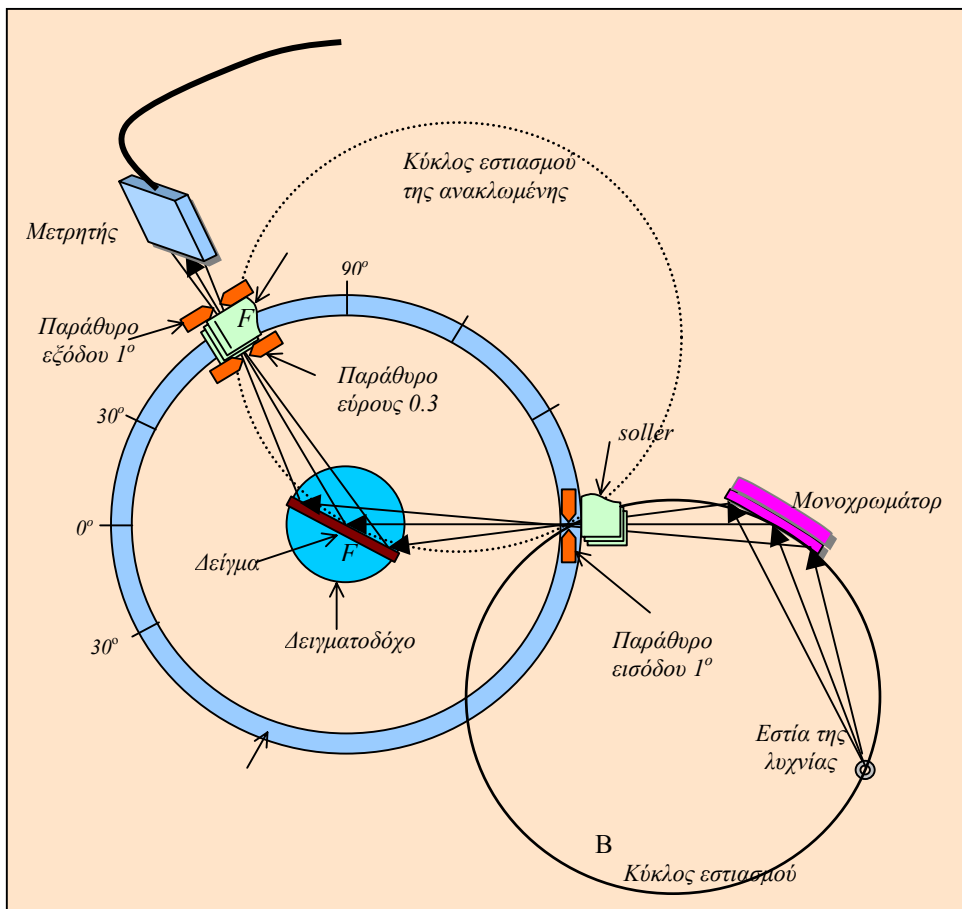
Σχήμα 2.7 Διαγράμματα περιθλασίμετρου σκόνης του υπεραγωγίμου συστήματος Bi-Sr-Ca-Cu-O, σε θερμοκρασίες παρασκευής 855° C, 860° C και 865° C.

Οι μετρήσεις γίνονται αυτόματα σύμφωνα με τις εντολές κατάλληλων λειτουργικών Προγραμμάτων. Οι δυνατές παρεμβάσεις του χειριστή, στα διάφορα στάδια της εκτέλεσης των μετρήσεων, γίνονται με τη βοήθεια του Τηλετύπου ή του Πληκτρολογίου.

Τα σύγχρονα περιθλασίμετρα σκόνης είναι βελτιωμένα ως προς την ισχύ της δέσμης, την ταχύτητα και την ποιότητα των μετρήσεων. Όλα αυτά τα πετυχαίνουν οι κατασκευαστές με λυχνίες ακτίνων X μεγάλης ισχύος (10KW), ή με πυρηνικούς αντιδραστήρες παραγωγής νετρονίων, ή με επιταχυντές σύγχροτρον, με σύγχρονους Υπολογιστές και Προγράμματα, αλλά κυρίως με *πολυσυλλεκτικές διατάξεις* σταθερής οριζόντιας θέσης (*multidetectors-banana*). Στις διατάξεις αυτές οι δύο κύκλοι παραμένουν ακίνητοι. Όμως πάντοτε, για κάθε κρυσταλλικό επίπεδο, γωνίας Bragg  $\theta$ , αντιστοιχεί κάποιο σημείο του πολυμετρητή σε γωνία  $2\theta$ , όπου και καταγράφεται το σήμα. Τέτοιες διατάξεις είναι οι *ασυνεχείς πολυκυψελικοί μετρητές (multicell detectors)*, οι *μετρητές συνεχούς απορρόφησης (linear absorption detectors)*, οι *ημιαγωγικοί πολυμετρητές κ.ά.*

### 2.4.3. Γεωμετρία του Περιθλασιμέτρου Δύο Κύκλων

Ένα τυπικό παράδειγμα περιθλασιμέτρου δύο κύκλων με ακτίνες X δίνεται στο σχήμα 2.8. Ο άξονας του περιθλασιμέτρου είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος, στο σημείο O. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η λυχνία μας δίνει μια ελαφρά αποκλίνουσα πολυχρωματική δέσμη,



Σχήμα 2.8. Σχηματική παράσταση του περιθλασιμέτρου σκόνης δύο κύκλων.

που στην πορεία της συναντά τον μονοχρωμάτορα εστιασμού. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένας μονοκρύσταλλος, συνήθως γραφίτη ή γερμανίου, με τα επίπεδά του καμπυλωμένα, όπως και στην περίπτωση της κάμερας *Guinier*. Ο μονοχρωμάτορας συνδυαζόμενος με τη λεπτή γραμμική εστία της πηγής, έχει τη δυνατότητα να απομονώσει ακόμη και την  $K\alpha_1$  από την  $K\alpha_2$ . [2.23], [2.24], [2.25]. Έτσι τα διαγράμματα και οι μετρήσεις που παίρνουμε είναι πολύ πιο καθαρές και απλές.

Η αποκλίνουσα δέσμη, αφού μονοχρωματιστεί, συγκλίνει και εστιάζεται στο σημείο  $S$  του κύκλου εστιασμού του μονοχρωμάτορα, όπου είναι το παράθυρο εισόδου του κύκλου του περιθλασιμέτρου (*divergence-slit*), με σύνηθες άνοιγμα  $1^\circ$ . Ο κινητήρας του περιθλασιμέτρου στρέφει τον κύκλο  $\theta$  κατά γωνία  $\theta$ , οπότε στρέφεται και το επίπεδο του δείγματος κατά τη γωνία αυτή. Στη θέση αυτή η αποκλίνουσα δέσμη συναντά τα επίπεδα κάποιων κρυσταλλιτών υπό γωνία  $\theta$ , και αφού ανακλαστεί από αυτά ξαναεστιάζεται σε ένα άλλο σημείο  $F$  του κύκλου του περιθλασιμέτρου. Πριν και μετά το σημείο  $F$  τοποθετούνται τα παράθυρα εξόδου (*receiving slit*), με σύνηθες άνοιγμα  $0.3mm$ , και περίθλασης (*scatter slit*), με σύνηθες άνοιγμα  $1^\circ$ . Η αποκλιση της ανακλώμενης από την προσπίπτουσα στη θέση αυτή είναι  $2\theta$ , όπου ταυτόχρονα έρχεται ο μετρητής, με στροφή του κύκλου  $2\theta$  κατά γωνία διπλάσια της αντίστοιχης  $\theta$ , και καταμετρά την ένταση της ανακλώμενης [2.30], [2.31], [2.32].

Τα σημεία  $S$ ,  $F$  ανήκουν επί πλέον και στη μεταβλητή περιφέρεια εστιασμού της ανακλώμενης, η οποία εφάπτεται σταθερά του επιπέδου του δείγματος στο σημείο  $O$ .

Για να συμβαίνει συνεχής επαφή, το δείγμα διαμορφώνεται σε επίπεδο σχήμα διαστάσεων περίπου  $1x2cm$ , πάχους  $0.2-2mm$ . Έτσι, κατά την περιστροφή του δείγματος, το συγκεκριμένο επίπεδο  $hkl$  του κάθε κρυσταλλίτη, που σχηματίζει γωνία

$\theta_{hkl}$  ως προς την προσπίπτουσα και εφάπτεται της περιφέρειας εστιασμού της ανακλώμενης, δίνει ανάκλαση. Τελικά, όλες αυτές οι ανακλάσεις συμβάλουν κατά τη διεύθυνση της ανακλώμενης και δίνουν την ολική ένταση της ανάκλασης  $hkl$ .

#### 2.4.4 Γενική Μέθοδος Δεικτοδότησης (trial and error)

Η γενική μέθοδος δεικτοδότησης [2.4] εφαρμόζεται σε κάθε περίπτωση που είναι γνωστά :

- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας
- οι τιμές  $\theta$  ή  $2\theta$  των ανακλάσεων, από το πείραμα
- το Κρυσταλλικό Σύστημα, από το πείραμα ή τη βιβλιογραφία
- οι σταθερές ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) του κρυσταλλικού υλικού, από το πείραμα ή τη βιβλιογραφία κατά προσέγγιση.

Βασική αρχή της μεθόδου είναι ο προσδιορισμός των κατάλληλων τιμών των δεικτών  $hkl$  μιας ανάκλασης, για τους οποίους η διαφορά τετραγώνων της πειραματικής και θεωρητικής τιμής ενός μεγέθους να γίνεται ελάχιστη. Ως τέτοιο μέγεθος επιλέγεται το  $1/d_{hkl}$ , του οποίου η πειραματική τιμή δίνεται από την εξίσωση του Bragg με επίλυση ως προς  $1/d_{hkl}$  και ύψωση στο τετράγωνο (τετραγωνική μορφή της εξίσωσης Bragg), δηλαδή

$$(1/d_o)^2 = (2\sin\theta_o/\lambda)^2 = Q_o \quad (18)$$

Η θεωρητική τιμή

$$(1/d_c)^2 = Q_c \quad (19)$$

δίνεται από τις σχέσεις του  $1/d^2$ , οι οποίες σχετίζουν, για συγκεκριμένο Κρυσταλλικό Σύστημα, το  $1/d_{hkl}$  με τις σταθερές του κρυστάλλου και τους δείκτες.

Στην πράξη επιδιώκεται να βρεθούν οι κατάλληλοι ακέραιοι  $h, k, l$  για τους οποίους

$$|Q_o - Q_c| = \text{minimum} \quad (20)$$

Αυτό γίνεται δίνοντας στα  $h, k, l$  διαδοχικά διάφορες-απλές-ακέραιες τιμές (θετικές, ή αρνητικές, ή 0), μέχρις ότου επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των αντίστοιχων θεωρητικών. Οι τιμές αυτές θα είναι οι δείκτες  $hkl$  της ανάκλασης, που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο  $\theta$ .

Για καλύτερη κατανόηση της όλης διεργασίας δίνεται το παρακάτω παράδειγμα.

### Παράδειγμα

**Δίνονται :**

**Κρυσταλλικό Σύστημα :**

**Εξαγωνικό**

Σταθερές κρυστάλλου :

$$a=b=2.98, c=5.61 \text{ \AA}$$

Μήκος κύματος :

$$\lambda=0.7107 \text{ \AA}$$

τρεις ανακλάσεις με  $\theta_1=13.611^\circ, \theta_2=13.722^\circ, \theta_3=15.801^\circ$

**Ζητούνται:** Οι δείκτες  $hkl$  των τριών ανακλάσεων.

Για να βρούμε τους δείκτες ακολουθούμε την εξής πορεία:

Υπολογίζουμε τις πειραματικές τιμές των  $Q_o$  από τις τιμές των  $\theta_o$ , εφαρμόζοντας τη σχέση  $Q_o=(2\sin\theta_o/\lambda)^2$ , από όπου προκύπτουν:  $Q_1=0.439, Q_2=0.446, Q_3=0.587$ .

Εξ άλλου, από τον Πίνακα 1.3, παράγραφος 1.8, για το Εξαγωνικό Σύστημα έχουμε τη σχέση  $Q_c=(1/d_c)^2=(4/3a^2)(h^2+hk+k^2)+(1/c)^2$  στην οποία θέτουμε τις δοθείσες τιμές των  $a$  και  $c$ .

Στη συνέχεια, εφαρμόζοντας τη σχέση  $|Q_o - Q_c| = \text{min}$  προκύπτουν οι τρεις ισότητες:

$$\begin{aligned} 0.439 - [0.150(h^2+hk+k^2)+0.032] &= \text{min} \\ 0.446 - [0.150(h^2+hk+k^2)+0.032] &= \text{min} \\ 0.587 - [0.150(h^2+hk+k^2)+0.032] &= \text{min} \end{aligned} \quad (21)$$

Η κάθε μια από τις τρεις ισότητες αληθεύει για μια διαφορετική τριάδα απλών ακεραίων αριθμών  $h, k, l$ . Πρακτικά, ο προσδιορισμός των δεικτών γίνεται δίνοντας διαδοχικά διάφορες δοκιμαστικές τιμές (0, 1, 2, 3, 4, ...) στις παραμέτρους  $h, k, l$ , μέχρις ότου διαπιστωθεί, με την καλύτερη δυνατή προσέγγιση, η αλήθεια των σχέσεων (2,10). Έτσι προκύπτει ότι η πρώτη από τις σχέσεις αυτές αληθεύει για  $hkl=103$ , η δεύτερη για  $hkl=110$  και η τρίτη για  $hkl=112$ . Οι τιμές αυτές αποτελούν τους ζητούμενους δείκτες Miller των αντίστοιχων ανακλάσεων. Είναι αυτονόητο ότι λύσεις περισσότερες της μιας, για κάθε σχέση χωριστά, γίνονται αποδεκτές ως **ισοδύναμες ανακλάσεις**. Π.χ. η 013 είναι ισοδύναμη της 103 αφού και οι δύο επαληθεύουν την πρώτη σχέση.

### **2.4.5 Αποτίμηση των Διαγραμμάτων Περιθλασιμέτρων Σκόνης**

Η αποτίμηση των διαγραμμάτων σκόνης που λαμβάνονται με περιθλασίμετρα δυο κύκλων γίνεται κατά τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.4.4. Μόνο που εδώ δεν χρειάζεται να υπολογίσουμε την γωνία  $2\theta$  γιατί γράφεται αυτόματα στο καταγραφικό μέσο. Με τον ίδιο τρόπο γίνεται η ταυτοποίηση καθώς και η δεικτοδότηση.

Τα διαγράμματα περιθλασιμέτρων σκόνης πλεονεκτούν από τα αντίστοιχα των άλλων μεθόδων σκόνης, ως προς την απλότητα του δείγματος, την ταχύτητα λήψης τους, την ευκολία αποτίμησης, αλλά κυρίως ως προς την ακρίβεια. Δεδομένου, μάλιστα, ότι **αυτόματα και με**

**ακρίβεια δίνεται η τιμή του  $2\theta$  και της έντασης** των ανακλάσεων, τα περιθλασίμετρα σκόνης έχουν, σχεδόν, υποκαταστήσει όλες τις παλιότερες διατάξεις μελέτης κρυσταλλικής σκόνης [2.33], [2.34].

#### 2.4.6 Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Σκόνης.

Τα διαγράμματα σκόνης είναι πολύ εύκολα στη λήψη τους και δεν απαιτούν υποχρεωτικά μονοκρυσταλλικά υλικά, που σε ωρισμένες περιπτώσεις είναι δύσκολο, αν όχι αδύνατο, να παρασκευαστούν. Έτσι τα διαγράμματα σκόνης μας βγάζουν από το αδιέξοδο και μας βοηθούν στον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών υλικών. Γι' αυτούς τους λόγους η μέθοδος, αν και μειονεκτεί σε ακρίβεια, βρίσκει σήμερα τεράστια εφαρμογή.

Επειδή το κάθε χημικό στοιχείο, ή η κάθε χημική ένωση, με συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή, παρουσιάζει, υπό τις αυτές συνθήκες, τις ίδιες χαρακτηριστικές γραμμές στα διαγράμματα σκόνης, **μπορούμε να θεωρήσουμε τα διαγράμματα αυτά σαν ένα είδος ταυτότητας των υλικών**. Από το γεγονός αυτό προκύπτουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης, ώστε να είναι δυνατή η **σύγκριση** και η **ταυτοποίηση** των άγνωστων με γνωστά υλικά. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τη βοήθεια ειδικών καταλόγων, όπως της *American Society for Testing Materials (A.S.T.M index)*, ή του αρχείου *A.S.T.M file*. Σήμερα το αρχείο αυτό είναι γνωστό σαν αρχείο **PDF (Powder Diffraction File=Αρχείο Ακτινογραφημάτων Κρυσταλλικής Σκόνης)** και περιλαμβάνει πληροφορίες περισσότερων από 125000 (έτος 2000) κρυσταλλικών σωμάτων **σε μορφή καρτελλών, ή βιβλίων, ή μαγνητικών ταινιών-δισκεττών**. Τελευταία η καταχώρηση των δεδομένων του *PDF*, λόγω του μεγάλου τους όγκου, γίνεται σε **compact disk (cd)**.

Η ταξινόμηση των κρυσταλλικών υλικών γίνεται κατά τρεις τρόπους:

- *Αλφαβητικά,*
- *κατά μειούμενο  $d$  και*
- *κατά μειούμενη ένταση των γραμμών.*

Για την ταυτοποίηση των υλικών απαιτούνται ακριβείς τιμές των  $d$  ή  $\theta$  και σωστή μέτρηση των σχετικών εντάσεων.

**Θεωρούμε ότι ένα υλικό ταυτοποιείται με το υλικό κάποιας καρτέλλας όταν οι πειραματικές τιμές των  $d$  ή  $\theta$  και οι σχετικές τιμές των εντάσεων ταυτίζονται με ικανοποιητική προσέγγιση, με τις αντίστοιχες της καρτέλλας. Η διεργασία αυτή ονομάζεται ταυτοποίηση ή χαρακτηρισμός των υλικών.**

Εάν το εξεταζόμενο υλικό είναι **μείγμα** δύο ή περισσότερων κρυσταλλικών σωμάτων (**φάσεων**), εργαζόμαστε πάλι κατά τον ίδιο τρόπο, ταυτοποιώντας σταδιακά τις ανακλάσεις του πρώτου, του δεύτερου κ.ο.κ. συστατικού.

Η εργασία του **χαρακτηρισμού των υλικών** είναι ένα βασικό αλλά αρκετά περίπλοκο και δύσκολο πρόβλημα και χρειάζεται αρκετή εμπειρία.

Σήμερα, σε όλα τα σύγχρονα Εργαστήρια Έρευνας της δομής της ύλης, ένα μεγάλο μέρος της έρευνας διεξάγεται με τα αυτόματα περιθλασίμετρα σκόνης. Αυτά, **σε συνδυασμό με νέου τύπου υπολογιστές, graphics, plotters, με τη βοήθεια βάσεων δεδομένων κ.λ.π.** παρέχουν τη δυνατότητα μιας άμεσης εκτίμησης των υλικών. Παραπέρα η χρήση νέων **προγραμμάτων ανάλυσης του προφίλ** των διαγραμμάτων (**profile analysis**), που λαμβάνονται με **ακτίνες X ή νετρόνια** ή ακτινοβολία **σύγχροτρον**, με **διαδοχικές βελτιώσεις (refinement)** των παραμέτρων,

μας επιτρέπει να βρούμε με αρκετή ακρίβεια τη δομή μιας ή περισσότερων φάσεων ταυτόχρονα. Ήδη, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι ανάλυσης του προφίλ των διαγραμμάτων. Αναφέρουμε την **μέθοδο Rietveld** (*A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Cryst. 2, 65, 1969*), που αργότερα επεκτάθηκε και για ακτίνες X.

Η χρήση ταχέων Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, με ειδικά Προγράμματα, όπως **"PLOT3D", "DRAGON", "LAT", "INDEX", "CELREF", "ABFFIT", "DRXWIN", "DBW"** (D.B. Wiles & R.A. Young *J. Applied Cryst. 15, 430, 1982*), **"PAWIN"** (G.S. Pawley, *J. Applied Cryst. 14, 357, 1981*), **"DBWS"** (R.A. Young, 1994), **"PLOTPOW"** (A. C. Stergiou, 1996), **"EVAWIN"** (A. C. Stergiou, 1998), **"DBWSWIN"** (R.A. Young, 1994, modified by A. C. Stergiou, 1996, "DBWS" and automatic plotting of results and calculating of bond lengths-bond angles,., **"DBWSPLOT"** (A. C. Stergiou, 1996. Plotting of "DBWSWIN" results, **"BONDLA"** (A. C. Stergiou, 1990. Bond lengths-bond angles calculaton, **"RIETAN"** (Izumi, F., Asano, H., Munata, H., and Watanabe, N. (1987). *J. Appl. Crystallogr.*) κ.ά., συνέβαλε αποφασιστικά στη λύση των προβλημάτων ταυτοποίησης και του προσδιορισμού των κρυσταλλικών δομών με την **μέθοδο Rietveld**.

Περισσότερα για την μέθοδο Rietveld αναπτύσσονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

## **Βιβλιογραφικές Αναφορές 2<sup>ου</sup> Κεφαλαίου**

- 2.1 **R. A. Serway, Physics for Scientists & Enginners. Τόμος III, Θερμοδυναμική-Κυματική-Οπτική**, Λ. Ρεζβάνη καθηγήτη Πανεπιστημίου Αθηνών μετάφραση, Εκδόσεις Γ.Κορφιάτη, 3<sup>η</sup> έκδοση, 1990.
- 2.2 **Haliday. Resnick, Φυσική, Μέρος Β΄**, Γ. Α. Πνευματικός, Επιστημονικές & Τεχνικές Εκδόσεις, John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>η</sup> έκδοση, 1976.
- 2.3 **Π.Ι. Ρεντζεπέρη, Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων X**, Τόμος Πρώτος, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 1985.
- 2.4 **Α.Χ. Στεργίου, Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής**, Από τον Laue στον Rietveld, Εκδόσεις Ζήτη, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 2003.
- 2.5 **Σ. Χ. Χαραλάμπους, Εισαγωγή στην Πυρηνική Φυσική**, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Π. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1988.
- 2.6 **M.J. Buerger, X-ray Crystallography**, John Wiley & Sons, New York, 1942.
- 2.7 **Σ. Κόκκου και Π. Χρηστίδης**, Εισαγωγή στην Δομή των Υλικών, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Έκδοση: Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Θεσσαλονίκη, 2000.
- 2.8 **David W.I. Hukins, X-Ray Diffraction by Disordered and Ordered Systems**, Department of Medical Biophysics, Univercity of Manchester UK, Pergamon Press, 1984.
- 2.9 **Ryong-Joon Roe, Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science**, Department of Science and Engineering, Univercity of Cincinnati, New York Oxford, Univercity Press, USA, 2000.

- 2.10 **Guinier A., X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**, Freeman, San Fransisco, 1963.
- 2.11 **Περικτεράκης Σ.Γ., Ατομική και Πυρηνική Φυσική**, Αθήνα 1969 .
- 2.12 **Π.Ι. Ρεντζεπέρη, Εργαστηριακές Ασκήσεις και Πειραματικές Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής**, Τόμος Πρώτος, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Έκδοση: Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Θεσσαλονίκη, 1984.
- 2.13 **James F. Annett. Superconductivity, Superfluids and Condensates**, Oxford University Press, 2004.
- 2.14 **Α.Χ.Στεργίου-Π.Χρηστίδης, Θέματα Κρυσταλλοδομής**, Εκδόσεις: Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Θεσσαλονίκη, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 1990.
- 2.15 **PDF2-Powder Diffraction File**. JCPDS-International Centre for Diffraction Data (2002).
- 2.16 **Γ.Γ. Αντωνόπουλου, Μεταλλογνωσία**, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Univercity Studio Press, Θεσσαλονίκη, 1990, Ανατύπωση 1995.
- 2.17 **Σ. Βες, Γ. Κανελλής, Ν.Α. Οικονόμου, Χ.Μ. Πολάτογλου, Φυσική της Στερεάς Κατάστασης**, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη Ο.Ε., Θεσσαλονίκη, 1993.
- 2.18 **IUCr is a scientific union adhering to the International Council for Science (ICSU)**. <http://www.iucr.org/>.
- 2.19 **Harold P. Klug & Leroy E. Alexander (1967). X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, John Wiley & Sons, Inc. 5<sup>th</sup> Printing, May 1967, New York.
- 2.20 **J.C.M. Brentano**, Arch. sci. phys. et nat., (4) 44, 66 (1917).
- 2.21 **J.C.M. Brentano**, Proc. Phys. Soc., (London), 37, 184 (1925).
- 2.22 **J.C.M. Brentano**, J. Appl. Phys., 17, 420 (1946).
- 2.23 **Courtesy of Ulrey**, Phys. Rev., 11, 401 (Intensity curve for x-rays from a molybdenum target operated at 35KVp).
- 2.24 **C.G. Barkla**, Proc. Cambridge Phil. Soc. (May, 1909).
- 2.25 **C.G. Barkla**, Proc. Mag. [6], 22, 396 (1911).
- 2.26 **C.M. Hargreaves, E. Prince, and W.A. Wooster**, J.Sci. Instruments, 29, 82 (1952).
- 2.27 **C.K. Jones**, Rev. Sci. Instruments, 24, 380 (1953).
- 2.28 **R.A. Coyle, K.F. Hale, and C. Wainwright**, J. Sci. Instruments, 30, 151 (1953).
- 2.29 **J.N. Eastabrook and J.W. Hughes**, J. Sci. Instruments, 30, 317 (1953).
- 2.30 **W.H. Bragg and W.L. Bragg**, Proc. Phys. Soc. (London), 33, 222 (1921).
- 2.31 **Bragg W.H.**, Proc. Phys. Soc. (London) 33, 222 (1921).
- 2.32 **H. Geiger and W. Muller**, Physik. Z. 29, 839 (1928).
- 2.33 **A. Huppertsberg**, Z. Physik, 75, 231 (1932).
- 2.34 **D.P. Le Galley**, Rev. Sci. Instruments 6, 279 (1935).

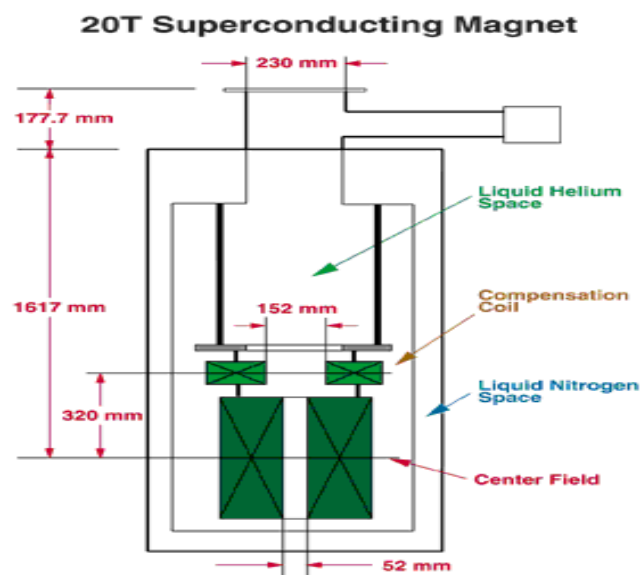


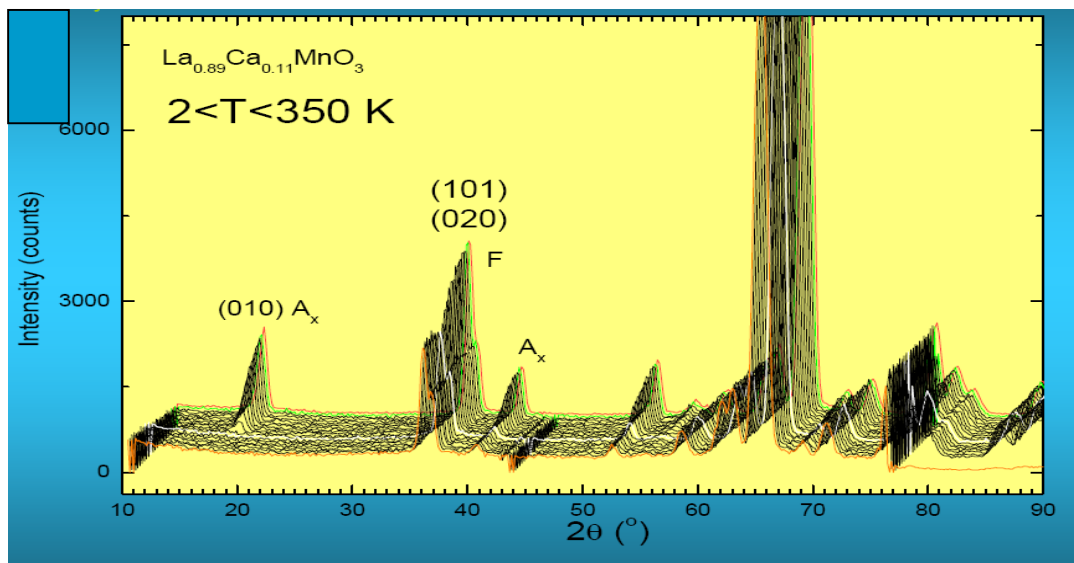


# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

## ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

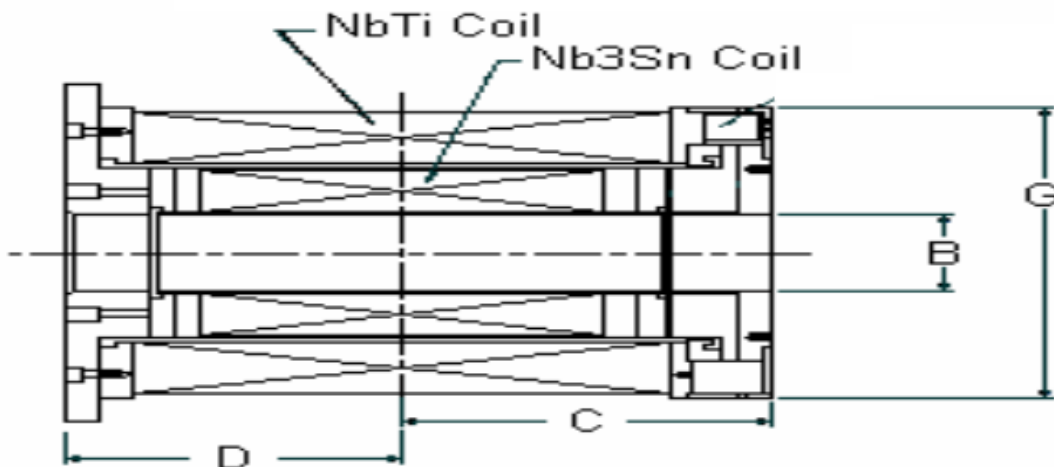




### 3. Εφαρμογές των Υπεραγωγών

Οι υπεραγωγοί παρουσιάζουν τα παρακάτω εμπορικά πλέον, χαρακτηριστικά που δεκαετίες τώρα αποτελούν αντικείμενο έρευνας για υλοποίηση:

1. Μηδενική ηλεκτρική αντίσταση  $R_{LF}=0$  στις χαμηλές συχνότητες, low frequency, LF, δηλαδή άπειρο ρεύμα  $I=0$ , ή μηδενικές ενεργειακές απώλειες  $W=0$ .
2. το φαινόμενο Meissner, και
3. η μετάβαση υπό όρους στην υπεραγώγιμη κατάσταση είναι οι τρεις κύριες ιδιότητες των υπεραγωγών που χρησιμοποιούνται έως τώρα σε διάφορες διατάξεις.



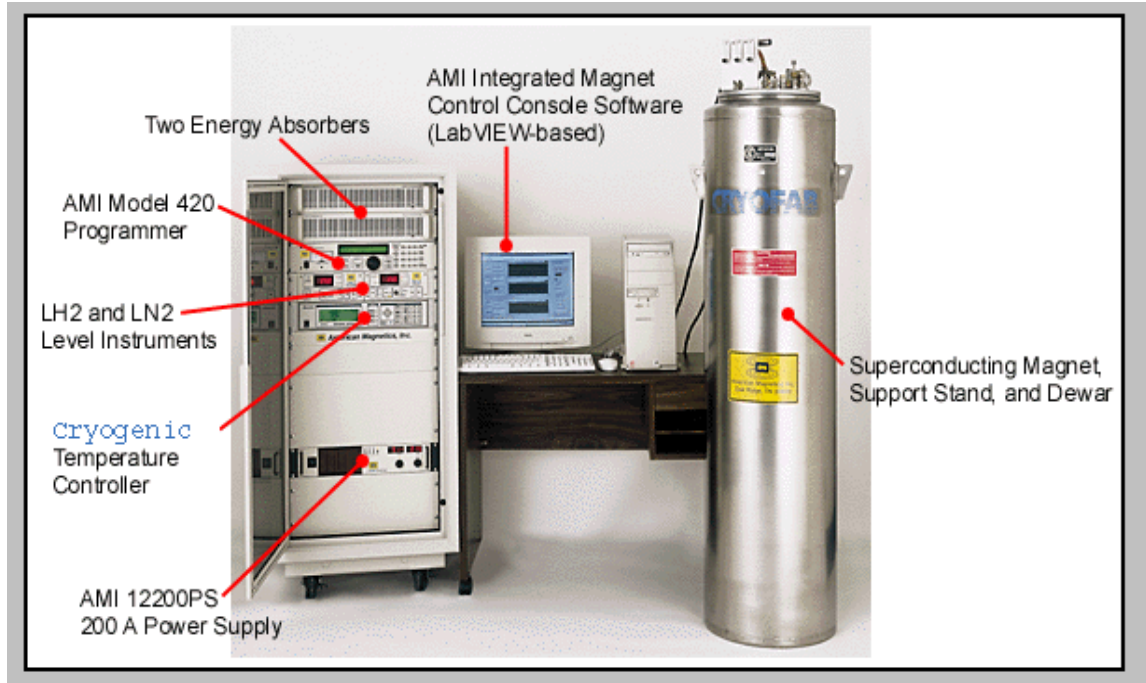
Σχήμα 4.1 Τυπικό σωληνοειδές υψηλού πεδίου με υπεραγώγιμα υλικά

Οι περιοχές όπου έχουμε εφαρμογές των υπεραγωγών είναι πάρα πολλές και μπορούμε να τις κατατάξουμε στις παρακάτω κατηγορίες:

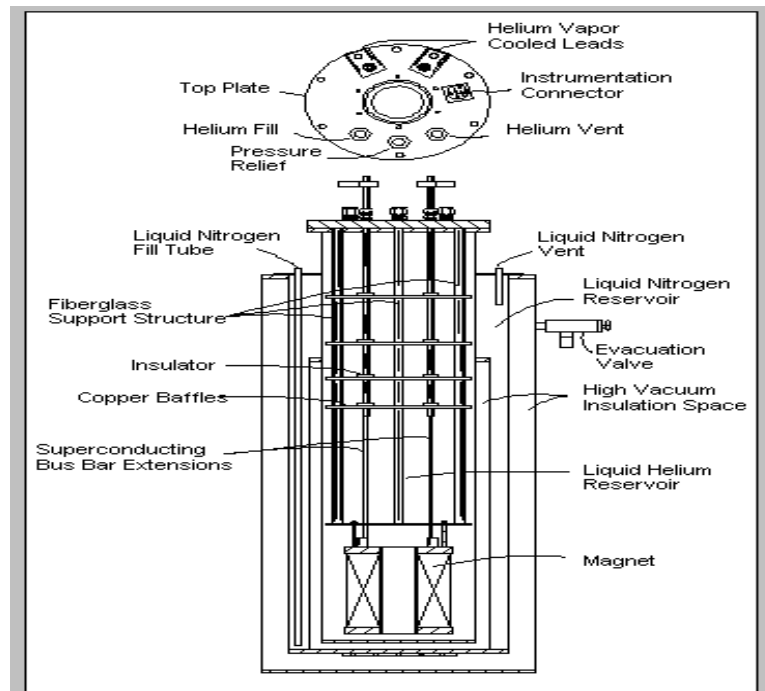
1. Υπεραγώγιμοι Μαγνήτες, Superconducting Magnets,
2. Συσκευές Josephson, Josephson Devices,
3. Μαγνητόμετρα SQUID, SQUID Magnetometer,
4. Υπεραγώγιμες γραμμές μεταφοράς και καλώδια, Superconducting Transmission lines and Transmission Cables.
5. Μεταφορά Ενέργειας, Power transmission,
6. Μετασχηματιστές, Transformers,
7. Περιοριστές ρεύματος, Fault-current limiters,
8. Ηλεκτρικοί Κινητήρες, Electric motors,
9. Τραίνα Μαγνητικής Αιώρησης, Maglev trains,
10. Εικονογράφους Μαγνητικής Αντίστασης, MRI imagers,
11. Εξαρτημάτων Ηλεκτρονικών Υπολογιστών,
12. Ηλεκτρονικών Συσκευών.

### 3.1 Υπεραγώγιοι Μαγνήτες, Superconducting Magnets

Οι περισσότεροι επιταχυντές υψηλής ενέργειας, χρησιμοποιούν σήμερα, υπεραγώγιμους μαγνήτες. Έτσι πχ ο γνωστός επιταχυντής πρωτονίων (**proton accelerator**), στο



*Σχήμα 3.2 Υπεραγώγιο Μαγνητικό Σύστημα / Ο υπεραγώγιμος μαγνήτης το δοχείο Dewar καθώς και ο ΗΥ με τον προγραμματιστή AMI 420 (Cryogenic)*



*Σχήμα 3.3 Απλό Μαγνητικό Σύστημα, αποτελούμενο από τον υπεραγώγιμο μαγνήτη, το δοχείο dewar υγρού Ηλίου και το σύστημα υποστήριξης του μαγνήτη με τα συστήματα υγρού ψυχρού ηλίου. Τα δείγματα εισέρχονται στο μαγνητικό πεδίο από την κορυφή του δοχείου dewar*

Εργαστήριο Fermilab (**Fermi National Accelerator Laboratory**), χρησιμοποιεί 774 υπεραγωγίσιμους μαγνήτες σε κυκλική περιφέρεια μήκους 6.2Km ή 6.200m. Οι συγκεκριμένοι υπεραγωγίσιμοι μαγνήτες έχουν ευρεία εφαρμογή στην κατασκευή των **συσκευών απεικόνισης μαγνητικής αντίληξης (MRI, Magnetic Resonance Imaging)** για την ιατρική απεικόνιση. Οι υπεραγωγοί Τύπου II, όπως πχ τα στοιχεία του τύπου αυτού, νιόβιο-κασσίτερος (niobium-tin) και το νιόβιο-τιτάνιο (niobium-titanium) χρησιμοποιούνται για να κάνει τα σπειρώματα (windings) των σπειρών στους υπεραγωγικούς μαγνήτες. Πρέπει να πούμε ότι από τα συγκεκριμένα υλικά μπορούν να κατασκευαστούν καλώδια τα οποία μπορούν να αντισταθούν σε πολύ υψηλά μαγνητικά πεδία. Τυπική κατασκευή των σπειρών των σωληνοειδών (δηλ. των πηνίων), είναι να περιτυλιχθεί μεγάλος αριθμός καλωδίων περίπου 20  $\mu\text{m}$  (μικρόμετρα), διαμέτρου πάνω σε έναν κύλινδρο από χαλκό. Αυτός βέβαια ο στερεός χαλκός (στον οποίο τυλίγεται το υλικό μας) δίνει και μηχανική



*Σχήμα 3.4 Το πείραμα Muon g-2 Experiment χρησιμοποιεί το Alternating Gradient Synchrotron (AGS) μέσα στο μεγαλύτερο υπεραγωγίσιμο μαγνήτη του κόσμου, το έτος 2003, - που είναι και γνωστός ως, the "muon storage ring" -- (Η εικόνα από το U.S. Department of Energy's με τον τίτλο Brookhaven National Laboratory)*

σταθερότητα και παρέχει και την πορεία για τα μεγάλα ρεύματα σε περίπτωση που η υπεραγωγίσιμότητα καταστραφεί. Αυτού του τύπου οι υπεραγωγίσιμοι μαγνήτες πρέπει να ψυχθούν με το στοιχείο, υγρό ήλιο και μάλιστα οι υπεραγωγίσιμοι μαγνήτες μπορούν να χρησιμοποιήσουν τη γεωμετρία σωληνοειδών όπως οι συνηθισμένοι ηλεκτρομαγνήτες.

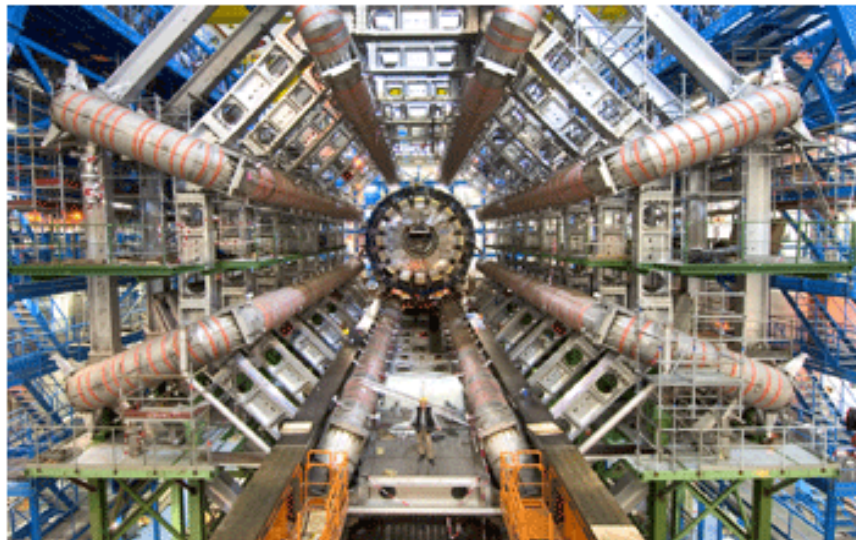
Πως όμως δημιουργήθηκαν οι Υπεραγωγίσιμοι Μαγνήτες και γιατί έχουν συνήθως την μορφή του σωληνοειδούς;

Οι Υπεραγωγίσιμοι Μαγνήτες ή απλούστερα τα Υπεραγωγίσιμα σωληνοειδή προέκυψαν από την δυσκολία δημιουργίας μαγνητικών πεδίων με την χρήση συνηθών υλικών, δεδομένου ότι ακόμα και οι καλύτεροι αγωγοί παρουσιάζουν τόση αντίσταση. Επιπλέον η παραγωγή μαγνητικών πεδίων της τάξης των 100kOe είναι ένα εξαιρετικά δύσκολο και δαπανηρό έργο για τους συμβατικούς μαγνήτες ενώ για τους Υπεραγωγίσιμοι Μαγνήτες, είναι απλούστατα εύκολο και μη δαπανηρό.

Επιπλέον Θετικό χαρακτηριστικό των υπεραγωγίων μαγνητών είναι το μικρό τους βάρος ενώ για παράδειγμα ένα υπεραγωγίο σωληνοειδές που παράγει 40-50K<sub>Oe</sub>, ζυγίζει 300-500g, ενώ ο αντίστοιχος κανονικός μαγνήτης 15-20tons.

**Βασικό μειονέκτημα** που παρουσιάζουν οι υπεραγωγίοι μαγνήτες όσον αφορά τα υψηλά μαγνητικά πεδία, είναι ότι απαιτούνται **υψηλά κρίσιμα μαγνητικά πεδία, η υπέρβαση των οποίων οδηγεί στην καταστροφή της υπεραγωγιμότητάς τους**, και ως έκ τούτου ενδιαφέρουσα εφαρμογή που βρίσκουν οι υπεραγωγίοι μαγνήτες είναι αυτή της **μαγνητικής άντλησης όπου με αυτή την μέθοδο από ένα ήδη υπάρχον μαγνητικό πεδίο, δημιουργείται ένα ισχυρότερο.**

Ας δούμε όμως την διαδικασία μαγνητικής άντλησης που έχει ως εξής: αρχικά δημιουργούμε ένα μαγνητικό πεδίο στο εσωτερικό ενός κυλινδρικού σωλήνα υπεραγωγού ενώ στην συνέχεια εισάγεται ένα υπεραγωγίο έμβολο εντός της κοιλότητας, η οποία φέρει προεξοχή. Επειδή οι μαγνητικές γραμμές δεν μπορούν να διαπεράσουν τον υπεραγωγό, λόγω φαινομένου Meissner, απωθούνται οδηγούμενες στην προεξοχή, δημιουργώντας έτσι ένα ισχυρότερο μαγνητικό πεδίο στην περιοχή της.



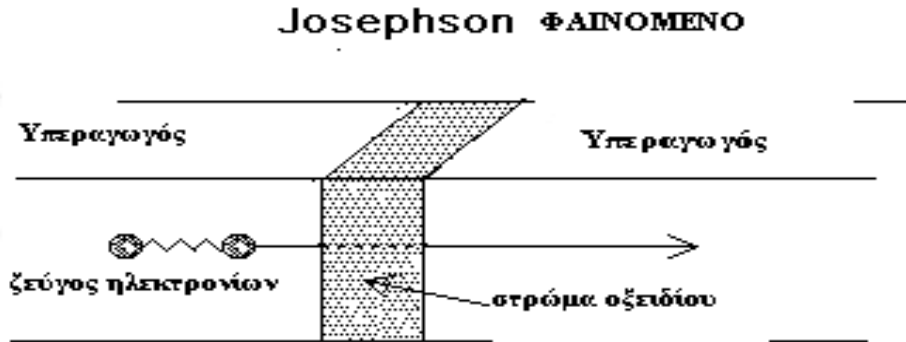
*Σχήμα 3.5 Geneva, 20 November 2006 Ο μεγαλύτερος Υπεραγωγίος Μαγνήτης που κατασκευάστηκε ποτέ ενεργοποιείται για τον μεγαλύτερο ανιχνευτή σωματιδίων στον κόσμο, γνωστό και ως ATLAS, που θα ξεκινήσει να συλλέγει δεδομένα στο CERN's Large Hadron Collider (LHC), από τον Νοέμβριο του 2007.*



*Σχήμα 3.6. Μαγνητική άντληση και δημιουργία ισχυρότερων πεδίων*

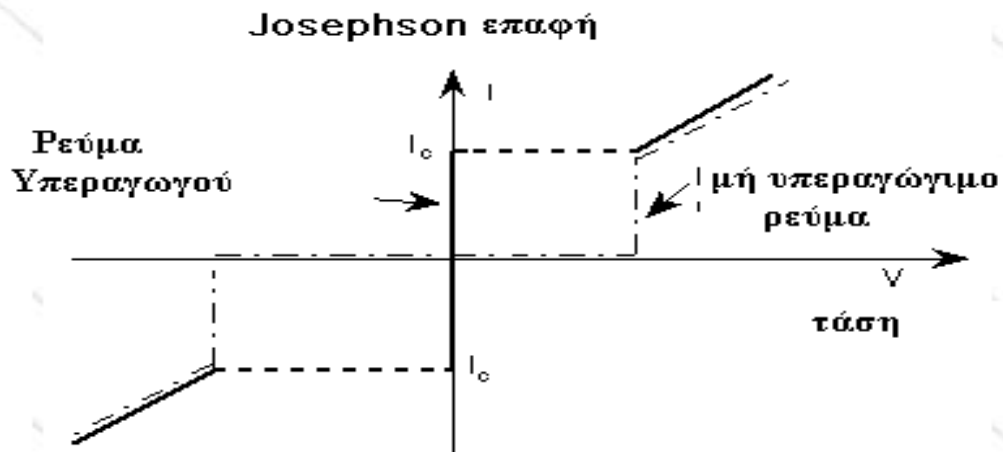
### 3.2 Συσκευές Josephson, Josephson Devices

Συσκευές που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά μιας σύνδεσης Josephson (Josephson



Σχήμα 3.7 Φαινόμενο Josephson και διάταξη της επαφής με τα δύο συστήματα υπεραγωγών και το ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου.

junction) είναι πολύτιμες σε κυκλώματα υψηλής ταχύτητας. Επίσης οι συνδέσεις Josephson μπορούν να σχεδιαστούν για να λειτουργήσουν σε χρόνους μερικών picoseconds (psecs) ενώ η



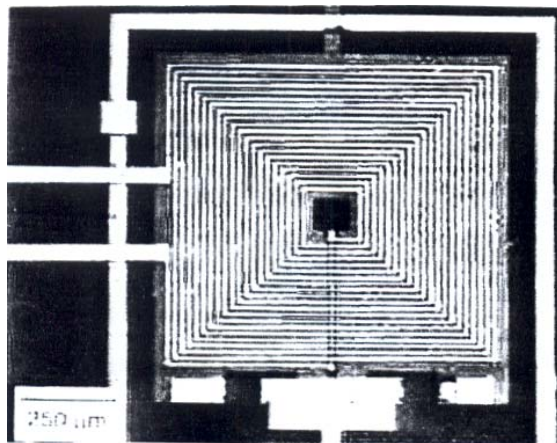
Σχήμα 3.8 Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης επαφής Josephson

χαμηλής ισχύος λειτουργία τους τις καθιστά χρήσιμες σε κυκλώματα υπολογιστών υψηλής ταχύτητας όπου η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, περιορίζει τη δυνατότητα εφαρμογής των συμβατικών διακοπών. Οι παράλληλες συνδέσεις Josephson χρησιμοποιούνται στις συσκευές SQUID για την ανίχνευση των μικρών μαγνητικών πεδίων. Έτσι δύο υπεραγωγοί που χωρίζονται από ένα λεπτό μονωτικό στρώμα δημιουργούν το φαινόμενο σήραγγας. Τα ζευγάρια Cooper σε κάθε πλευρά της σύνδεσης μπορούν να αντιπροσωπευθούν από μία κυματοσυνάρτηση όμοια με την κυματοσυνάρτηση ελεύθερου σωματιδίου. Στο DC Josephson φαινόμενο, ένα ρεύμα ανάλογο προς τη διαφορά φάσης των κυματοσυναρτήσεων ρέει κατά

μήκος της επαφής εξαιτίας της απουσία τάσης, ενώ στην επαφή AC Josephson, προκύπτει μία χαρακτηριστική συχνότητα που είναι ανάλογη της τάσης κατά μήκος της επαφής.

### 3.3 Μαγνητόμετρα SQUID, Magnetometers SQUID

Τα SQUID, **Superconducting Quantum Interference Device** ή **Κβαντική Υπεραγωγήμη Παρεμβαλλόμενη Συσκευή**, σύμφωνα με τα αρχικά της συντομογραφίας της λέξης, είναι ο πλέον ευαίσθητος ανιχνευτής μαγνητικών σημάτων. Βέβαια εκτός από την εργαστηριακή τους χρήση, έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε τομείς όπως η γεωφυσική, ο βιομαγνητισμός ο μη καταστρεπτικός έλεγχος υλικών σε Τμήματα Πανεπιστημιακής έρευνας όπως Φυσικής, Χημείας ή Επιστήμης Υλικών κλπ. Ποια όμως είναι οι βασικές αρχές λειτουργίας των μαγνητόμετρων αυτού του τύπου; Φαινόμενα που έχουν σχέση με τη λειτουργία των SQUID είναι η **κβάντωση ροής σε υπεραγωγίμους βρόχους** και το **φαινόμενο Josephson**. Βέβαια όπως η θεωρητική και πειραματική μελέτη έχει αναζητηθεί στο φαινόμενο **Josephson** και διακρίνεται σε DC φαινόμενο **Josephson** και AC φαινόμενο **Josephson**, θα αναφερθούμε στα DC SQUID και RF SQUID.



Σχήμα 3.9 Αισθητήρας DC SQUID

Στο φαινόμενο Josephson δύο ασθενώς συζευγμένοι υπεραγωγοί διατηρούν σε μηδενική τάση υπεραγωγίμο ρεύμα που συνδέεται με την μεταφορά ζευγών Cooper με μέγεθος που εξαρτάται από την διαφορά φάσης μεταξύ των δύο υπεραγωγών. Επιπλέον το μέγιστο ρεύμα που αντέχει επαφή Josephson, χωρίς να εμφανιστεί τάση είναι γνωστό σαν κρίσιμη ένταση  $I_c$ . Αν η επαφή είναι φρέαρ δυναμικού, η συνάρτηση φάσης του ρεύματος είναι ημιτονοειδής και εμφανίζεται βρόχος υστέρησης και φυσικά αυτή η υστέρηση μπορεί να εξαφανιστεί με τη χρήση ενός ωμικού αντιστάτη. Αλλά και όταν εφαρμόσουμε, παράλληλα προς την επιφάνεια της επαφής, ένα μικρό μαγνητικό πεδίο, η διαφορά φάσης μεταξύ των δύο υπεραγωγίμων ηλεκτροδίων μεταβάλλεται γραμμικά κατά μήκος μιας διεύθυνσης αντίθετης της διεύθυνσης του πεδίου με αποτέλεσμα τα «επιρρεύματα» να συμβάλλουν μεταξύ τους και να εμφανίζεται φαινόμενο ανάλογο της περίθλασης Fraunhofer.

Από τι αποτελούνται τα DC SQUID; Τα DC SQUID αποτελούνται από ένα μόνο κλειστό υπεραγωγίμο βρόχο στον οποίο παρεμβάλλονται δύο επαφές Josephson και όταν ένα συμμετρικό DC SQUID τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα  $I$ , ένα νέο ρεύμα τιμής στο μισό της ( $I/2$ ) διαρρέει τις δύο επαφές. Το κρίσιμο ρεύμα του SQUID  $2I_c$ . Στην περίπτωση που βέβαια,

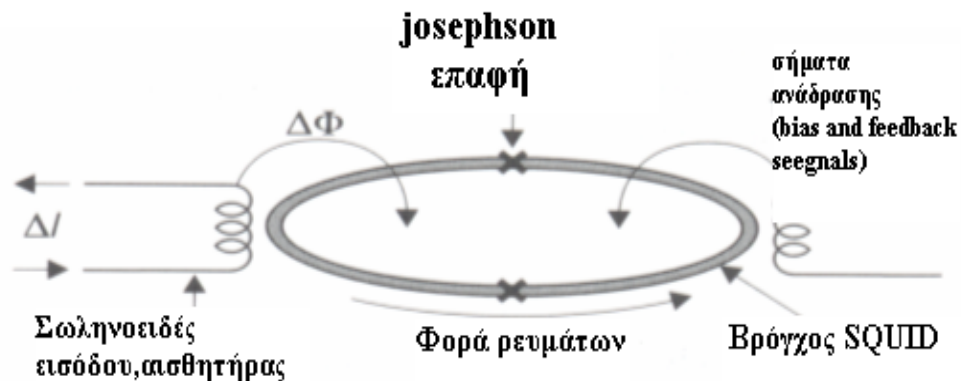


εφαρμοστεί μαγνητική ροή  $\Phi_{ext}$  κάθετα στην επιφάνεια του βρόχου τότε ο βρόχος αντιδρά με ένα επαγωγικό ρεύμα  $J$  ώστε να ικανοποιήσει την απαίτηση για κβάντωση της ροής.

$$\Phi_{Tot} = \Phi_{ext} + LJ = n\Phi_0 \quad (24)$$

Τα SQUID εμφανίζουν θόρυβο με την παρουσία εισερχομένου ρεύματος και όπως σε κάθε ηλεκτρονική συσκευή το επίπεδο θορύβου είναι ανάλογο της επαγωγής, του κρίσιμου ρεύματος και της χωρητικότητας της επαφής ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογο της μαγνητικής ροής. Ο συντελεστής αυτεπαγωγής του βρόχου είναι της τάξης των 100 - 200 pH και οι επαφές αναπτύσσουν πολύ μικρή χωρητικότητα, λόγω της μικρής τους περιοχής και έτσι οι συσκευές έχουν χαμηλή ανάλυση πεδίου ενώ για αυτό τον λόγο τα SQUID αντιστοιχούν με υπεραγώγιμους μετασχηματιστές ροής.

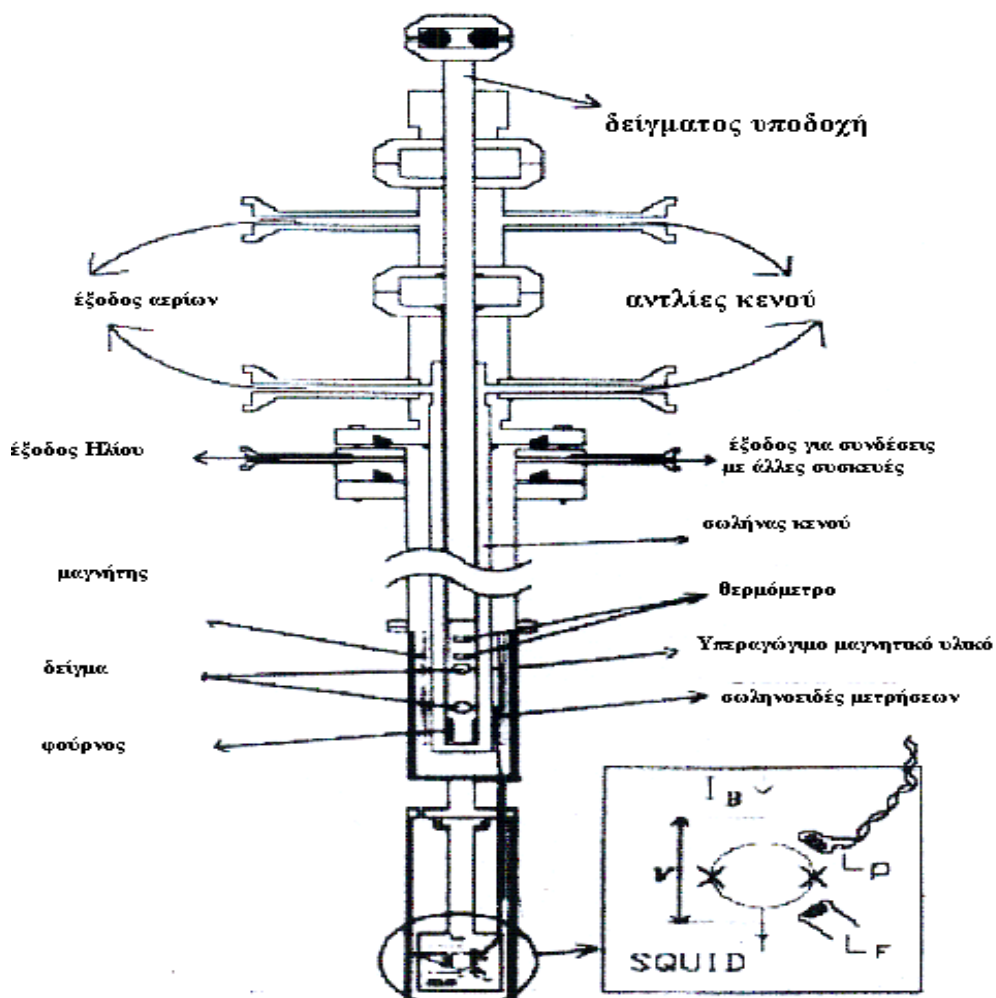
Οι αισθητήρες SQUID και τα ηλεκτρονικά ροής κλειστού βρόχου, χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν την μετάβαση στην υπεραγώγιμη κατάσταση υλικών, που είναι και το επακόλουθο της αποβολής της επαγόμενης ροής λόγω του φαινομένου Meissner. Η μαγνητική συμπεριφορά του δείγματος, που προκαλείται από ένα μικρό μαγνητικό πεδίο, αλλάζει καθώς το δείγμα μεταβαίνει στην υπεραγώγιμη κατάσταση και η αλλαγή στην μαγνήτιση επάγει ένα προβολικό ρεύμα στον υπεραγώγιμο δακτύλιο που περιβάλλει το δείγμα. Ο δακτύλιος είναι τμήμα του υπεραγώγιμου μετασχηματιστή ροής που μεταφέρει την ροή στην περιοχή ανίχνευσης του SQUID.



Σχήμα 3.10 Βρόγχος εισόδου και εξόδου SQUID

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για αυτή την μέτρηση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.7 και το δείγμα τοποθετείται σε περιβάλλον μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας, ενώ περιβάλλεται ταυτόχρονα από τον βρόχο ενός κύκλου στοιχείου Νιοβίου. Με τον τρόπο αυτό και ενώ το SQUID βρίσκεται στην θερμοκρασία των 4.2°K και είναι τοποθετημένο σε ξεχωριστό θάλαμο προστατευμένο από παρεμβολές οι αλλαγές τιμών μαγνήτισης στον δείγμα δημιουργούν ένα επαγωγικό ρεύμα στον μετασχηματιστή, και αυτό μεταφέρεται σαν σήμα στην περιοχή ανίχνευσης του SQUID. Ταυτόχρονα τα ηλεκτρονικά του κλειστού βρόχου του κυκλώματος εισόδου σε συνδυασμό με την τάση εξόδου του SQUID συνθέτουν μία τάση εξόδου ανάλογη των δύο σημάτων εισόδου και η τάση αυτή εξόδου δίνει την δυνατότητα για να δούμε μεταβολές της μαγνήτιση του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η υπεραγώγιμη τεχνολογία της κλινικής διάγνωσης παρουσιάζει εξαιρετικά σύγχρονο εξοπλισμό με την χρησιμοποίηση υπεραγωγών είτε LTS, είτε HTS, (υπεραγωγών χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας αντίστοιχα). Επιπλέον μαγνητόμετρα με την ονομασία SQUID χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν βιομαγνητικά σήματα από την καρδιά, τον εγκέφαλο, το συκώτι, τα νεύρα, τα μάτια και άλλα όργανα του ανθρώπινου σώματος. Πλεονεκτήματα ψηφιακής τεχνολογίας σε σχέση πάντοτε με τους υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγούς είναι στα συστήματα SQUID, που δίνουν ακριβείς και αξιόπιστες βιομαγνητικές μετρήσεις με ελάχιστο κόστος. Έμφαση δίνεται στις κλινικές εφαρμογές των SQUID's που χρησιμοποιούν χαμηλής θερμοκρασίας υπεραγώγιμη τεχνολογία και όπου τα μαγνητόμετρα SQUID έχουν επιδείξει μοναδικές διαγνωστικές ικανότητες στο ιατρικό πεδίο όπου δεν υπάρχουν αξιόπιστες εναλλακτικές λύσεις

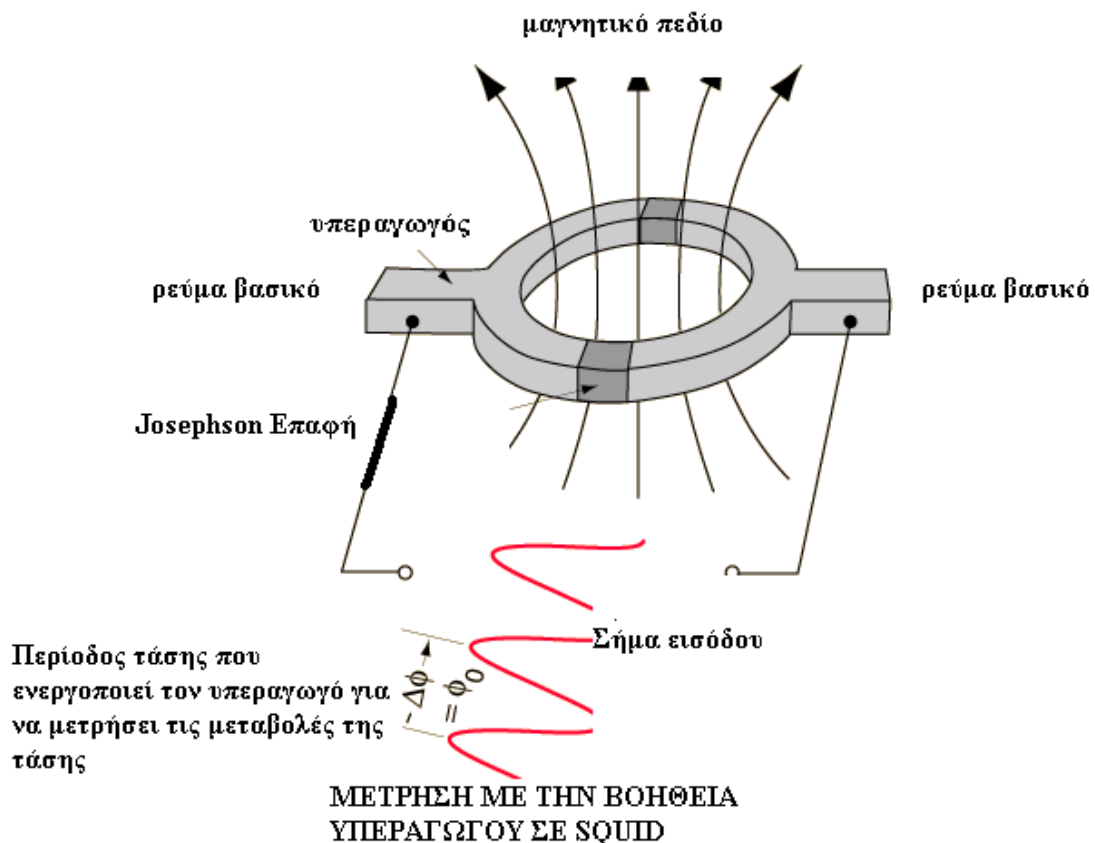


Σχήμα 3.11 Διάταξη SQUID μέτρησης θερμοκρασίας μετάβασης  $T_c$  στην υπεραγώγιμη κατάσταση.

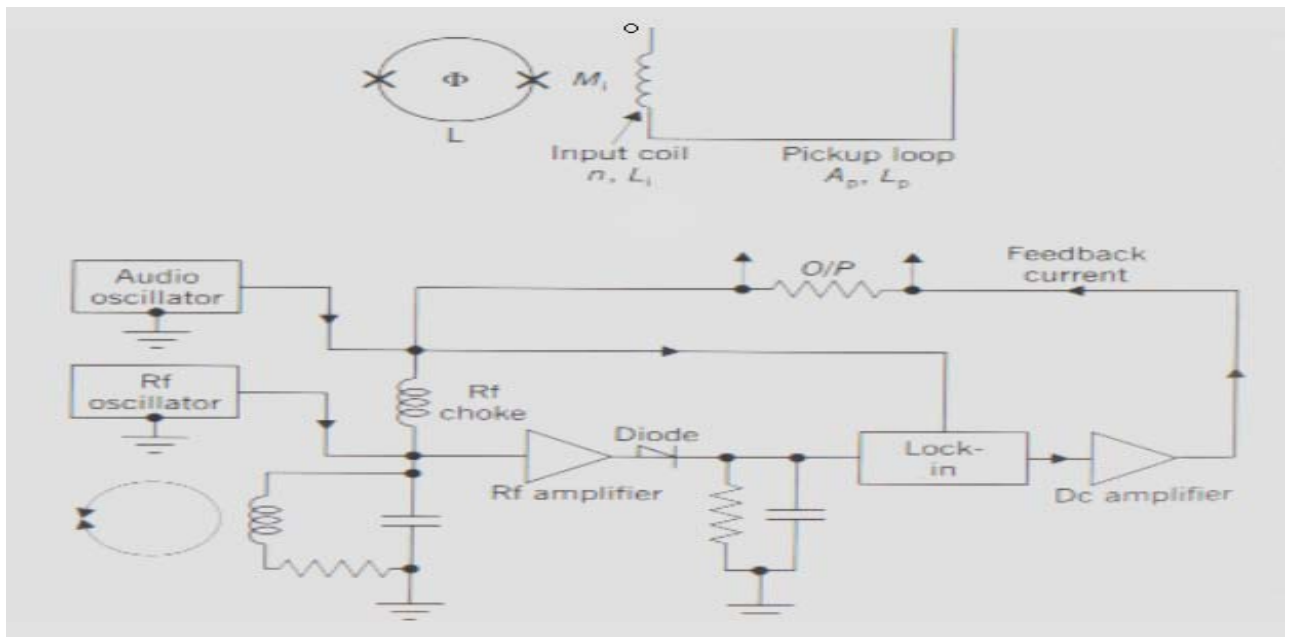
συμβατικής τεχνολογίας. Το θεωρητικό σχέδιο και μπλοκ διάγραμμα ενός τυπικού SQUID μαγνητόμετρου φαίνεται στα σχήματα 3.7 και 3.8, όπου τα βιοηλεκτρικά σήματα χρησιμοποιούνται σαν διαγνωστικό μέσο σε διάφορα πεδία της ιατρικής και κλασικό παράδειγμα τέτοιας τεχνολογίας είναι πλέον ο χώρος του ηλεκτροκαρδιογραφήματος. Γνωρίζουμε βέβαια ότι οι αναλογικές μαγνητικές μετρήσεις είναι γνωστές ως μαγνητοκαρδιογράφημα και μαγνητοεγκεφαλογράφημα ενώ σήμερα τα μαγνητικά πεδία από ενεργές ηλεκτρικές πηγές στο σώμα μπορούν να μετρηθούν εξωτερικά τοποθετώντας το υπεραγωγίμο SQUID μαγνητόμετρο κοντά στην επιφάνεια του σώματος και όπου οι μετρήσεις που προκύπτουν από τα SQUID πεδιόμετρα χρησιμοποιώντας υπεραγωγίμο πηνία ανίχνευσης επιτρέπουν βιομαγνητικές μετρήσεις σε περιβάλλον χωρίς προστασία με ευαισθησία αρκετά κάτω από  $20 fT / \sqrt{Hz}$ .

Επίσης ένα μαγνητόμετρο SQUID μετράει τις ζωτικές λειτουργίες των οργάνων του ανθρωπίνου σώματος περισσότερο από το να παρέχει πληροφορίες δομής όπως η μαγνητική ανάλυση εικόνας και η τομογραφία με H/Y.

Χαρτογραφώντας την λειτουργία των νευρών είναι πιθανό να εντοπίσει τις ηλεκτρικές περιοχές στον εγκέφαλο με αποστάσεις της τάξης των λίγων χιλιοστών, που μπορεί να παρέχει αξιόπιστη ανίχνευση από διάφορες νευρολογικές διαταραχές, συμπεριλαμβανομένων των επιληπτικών κρίσεων. Οι διάφορες εφαρμογές των SQUID περιγράφονται με ιδιαίτερη έμφαση στην εξάρτηση της ευαισθησίας από τη θερμοκρασία, την αξιοπιστία, και το εύρος ζώνης.



Σχήμα 3.12 Μέτρηση με την βοήθεια υπεραγωγού με SQUID



Σχήμα 3.13 Ηλεκτρονικό τμήμα τμήματος εισόδου του βρόγχου SQUID

Το SQUID αποτελείται από μια ή περισσότερες επαφές Josephson (Josephson Junction ή JJ) και από τα ηλεκτρονικά του μέρη, ενώ μια ασθενής JJ είναι μια σύνδεση μεταξύ δυο υπεραγωγών που μπορούν να φέρουν ένα ρεύμα κάτω από την τιμή του κρίσιμου ρεύματος, δηλαδή του ρεύματος που πάνω από την κρίσιμη τιμή του ο υπεραγωγός μεταβαίνει στην αγώγιμη κατάσταση. Ένα RF SQUID χρησιμοποιεί μια απλή JJ συνδεδεμένη στον υπεραγωγό βρόχο και ένα κύκλωμα επαγωγικά συζευγμένο στο SQUID, ενώ ένα DC-SQUID χρησιμοποιεί υπεραγωγό βρόχο με ζεύγη από JJ, με κατευθείαν μέτρηση της επαγωγής του βρόχου. Οι επαφές JJ μετρούν την μαγνητική ροή που διέρχεται από το βρόχο SQUID, για να εφαρμοστεί ένα σήμα διαμόρφωσης ενώ το ρεύμα πόλωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ένα φασικά ευαίσθητο ανιχνευτή, για να μετρήσει την επαγωγή του βρόχου, και για να γραμμικοποιήσει τη σχέση τάσης προς την ροή. Συνοπτικά, το SQUID λειτουργεί σαν μετατροπέας ροής προς τάση με εξαιρετική ευαισθησία ενέργειας, που έχει σημαντικό ρόλο στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη ενός ευαίσθητου SQUID μαγνητόμετρου για να μετράει ασθενή βιομαγνητικά σήματα κάθε μορφής και σε κάθε σημείο ανθρώπων και ζώων, ενώ η ευαισθησία, το εύρος ζώνης, και το επίπεδο του θορύβου είναι οι πιο σημαντικές παράμετροι και για τους δυο τύπους SQUID. Η θερμοκρασία του SQUID είναι αρκετά κάτω από τη κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγωγίου υλικού, του υλικού της κατασκευής του SQUID. Επίσης απαιτούνται υψηλή ευαισθησία, χαμηλός θόρυβος για το SQUID και η ευαισθησία του SQUID ορίζεται από το λόγο: πυκνότητας ροής του πηνίου μετατροπής προς τη μαγνητική σύζευξη. Αυτό σημαίνει ότι η ευαισθησία μπορεί να καθοριστεί ως:

$$\frac{B}{\Phi} = \frac{1nT}{\Phi_0}$$

όπου  $B$  είναι η πυκνότητα ροής,  $\Phi$  είναι η το κβάντο της Μαγνητικής Ροής και  $1nT$  είναι η ελάχιστη πυκνότητα του μαγνητικού πεδίου που είναι ίση με  $1/10^{15} T$ , ο θόρυβος μπορεί να καθοριστεί ως εξής:

$$\sqrt{S_{\Phi}} = 1fT / \sqrt{Hz}$$

Όπου το επίπεδο θορύβου της ροής μπορεί να γραφτεί ως:

$$\sqrt{S_{\Phi}} = \mu\Phi_0 / Hz$$

με  $\mu$  την διαπερατότητα του μέσου. Πως καθορίζεται όμως το εύρος ζώνης των SQUID;

Το εύρος ζώνης καθορίζεται ως το μέτρο της ευαισθησίας στις βιομαγνητικές μετρήσεις και είναι το επίπεδο θορύβου της μαγνητικής ροής  $\Phi$  που του αντιστοιχεί όπως πχ συχνότητα κοντά στο  $f = 1Hz$  είναι επιθυμητή για βιομαγνητικές μετρήσεις. Παράδειγμα μέγιστου όριο επιπέδου θορύβου πυκνότητας ροής για ένα ευαίσθητο βιομαγνητικό σύστημα με τιμές πραγματικής διάγνωσης είναι περίπου  $10fT / \sqrt{Hz}$  για συχνότητα 10Hz, ενώ αξιόπιστες μετρήσεις χαμηλής θερμοκρασίας SQUIDS, απαιτούν μαγνητικώς προστατευόμενους χώρους εξαιτίας υψηλών απαιτήσεων S/N και οι υψηλών προδιαγραφών χώροι δίνουν βελτίωση του λόγου S/N, 50dB στα 0.2Hz, 56.5dB στα 1Hz, και 60dB στα 12Hz, τιμές επιθυμητές σε αξιόπιστες βιομαγνητικές μετρήσεις.

Παράγοντες επίσης είναι και η πυκνότητα φασματικής ισχύος  $S_{\Phi}(f)$  και η απόδοση ενέργειας ή μονάδα ενέργειας ανά μονάδα εύρους ζώνης  $\varepsilon(f)$  που είναι σημαντικοί παράμετροι, και ταυτόχρονα απαραίτητες παράμετροι για τα πηνία και την μεταβολές των τιμών των από την θερμοκρασία. Άς δούμε πώς καθορίζεται η απόδοση ενέργειας:

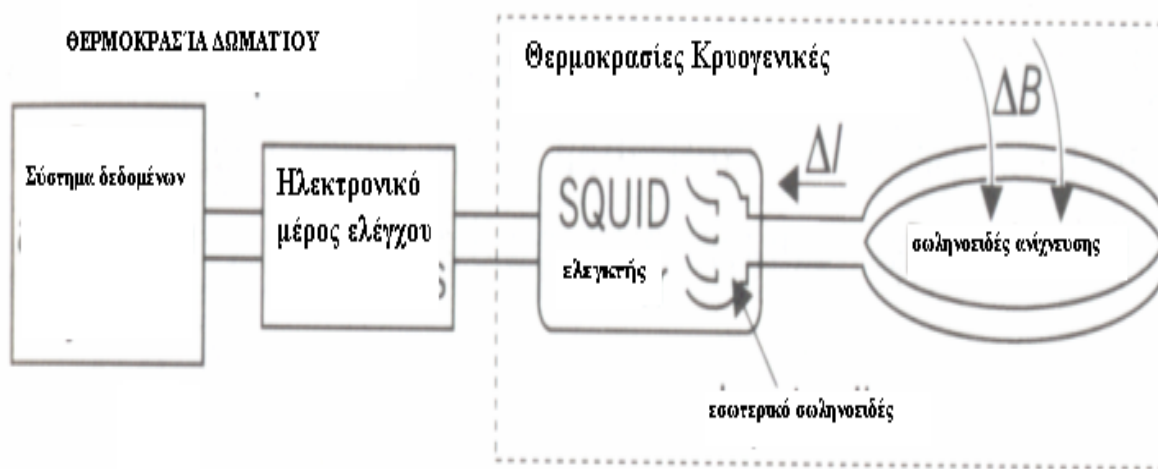
$$\varepsilon(f) = \frac{S_{\Phi}(f)}{2L}$$

με  $L$  την επαγωγή του πηνίου και με κέρδος ενισχυτή SQUID τον λόγο της κβαντικής ροής προς το λόγο της κβαντικής ροής στο πηνίο που ανιχνεύει το σήμα:

$$G_a = \frac{\Phi_0}{\Phi_s}$$

η εξίσωση του κέρδους και  $s$  είναι η ένδειξη του σήματος, signal. Επομένως η ευαισθησία SQUID είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας επίδοσης υπεραγωγίμου μαγνητόμετρου SQUID και κατευθείαν ανάλογη με τη θερμοκρασία λειτουργίας  $T$  ενώ και οι μελέτες έδειξαν ότι κάθε μαγνητόμετρο SQUID μπορεί να διακρίνει θόρυβο, αυξημένο κατά 20 φορές από ένα που βρίσκεται στη θερμοκρασία λειτουργίας των 4.2K. Ο λευκός θόρυβος  $\sqrt{S_{\Phi}}$ , είναι εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία και η τυπική τιμή του για ένα DC-SQUID που λειτουργεί στους 4.2K είναι  $2 \times 10^{-6} J / Hz$ , που ισοδυναμεί με 400h ( $h = 10^{-34} J \cdot s$ ), ενώ σε άλλες πιο ψηλές κρυονικές θερμοκρασίες, η μαγνήτιση από το θόρυβο είναι υψηλή ενώ η χρησιμοποίηση πηνίου διαμόρφωσης με ανάδραση ελαττώνει τελείως τον θόρυβο και θέτει σε λειτουργία την δυναμική περιοχή λειτουργίας του πηνίου, ενώ τα περισσότερα SQUID είναι φτιαγμένα από στοιχείο Νιόβιο με κρίσιμη θερμοκρασία από 9K, και η καλύτερη επίδοση θορύβου και ευαισθησίας

είναι δυνατή όταν το SQUID λειτουργεί στο 50% της κρίσιμης θερμοκρασίας (9K,) ή παρακάτω δηλ. κάτω από τα 4.5K.



Σχ. 3.14 Μπλοκ διάγραμμα μαγνητόμετρου SQUID

Όπως φάνηκε από τις τυπικές τιμές των ορίων συχνότητας και της ευαισθησίας μαγνητικού πεδίου για τις εφαρμογές των SQUID, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν αμπερόμετρο, βολτόμετρο, ωμόμετρο, μαγνητόμετρο, ή πεδιόμετρο, αρκεί να είναι κατάλληλα συνδεδεμένοι.

Τα μαγνητόμετρα SQUID έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για την ικανότητά τους στην έρευνα από τα χαμηλής ισχύος κύματα, στα μαγνητικά σήματα του από

- την ανθρώπινη καρδιά,
- το μυαλό,
- το συκώτι,
- τα πνευμόνια,
- τους μύς,
- τα μάτια,
- το στομάχι και
- τα άλλα εσωτερικά όργανα του ανθρώπινου σώματος.

Σήμερα έχουμε σε παγκόσμια κλίμακας εφαρμογή, τα μαγνητόμετρα SQUID, την ψηφιακή τεχνολογία και τους υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγούς (HTS) ότι έχει ήδη ερευνηθεί έως τώρα με τους κλασσικούς υπεραγωγούς.

Τα SQUID χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: στα DC-SQUIDS και στα RF-SQUIDS. Ένα RF-SQUID χρησιμοποιεί μια μοναδική JJ που είναι συνδεδεμένη με τον υπεραγωγίμο βρόχο ενώ ένα DC-SQUID χρησιμοποιεί ένα υπεραγωγίμο βρόχο με ένα ζευγάρι από JJs και ένα DC ρεύμα που μετράει την επαγωγή του βρόχου, οι ειδικές ιδιότητες της JJs είναι υπεύθυνες για το ότι η επαγωγή του βρόχου SQUID είναι περιοδική συνάρτηση της μαγνητικής ροής  $\Phi$ , που εισχωρεί μέσα στο SQUID.

## RF-SQUIDS

Τα RF-SQUIDS έχουν σε σχέση με τα DC-SQUIDS παρουσιάζουν

- χαμηλό κόστος
- εύκολη λειτουργία και
- εξαιρετική ευαισθησία.

Τα παλαιότερης γενιάς RF-SQUIDS κατασκευάστηκαν από τούνελ επαφής λεπτού φιλμ με πηνία από νιόβιο που λειτουργούσαν κάτω από 4.2K και για σταθερή λειτουργία ενός RF-SQUID μαγνητόμετρου είναι απαραίτητο να κρατήσουμε το κρίσιμο ρεύμα ενός JJ σε ένα βέλτιστο επίπεδο για μεγάλες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Το RF-SQUID χρησιμοποιείται για τις περισσότερες κλινικές εφαρμογές με πχ ενέργεια λευκού θορύβου από  $5 \times 10^{-29} J / Hz$  σε συχνότητα 0.1Hz.

Πως άραγε όμως βελτιώνεται η ευαισθησία του SQUID; Η βελτίωση της ευαισθησίας του SQUID και της ανάλυσης του μαγνητικού πεδίου γίνεται αυξάνοντας:

- τις διαστάσεις του πηνίου εισόδου,
- την τιμή της επαγωγής L του πηνίου SQUID, καθώς και τον

συντελεστή σύζευξης M των δυο πηνίων.

Η ανάπτυξη chip-SQUID που ειδικά ενσωματώνει τον βρόχο ανάδρασης, στο εσωτερικό του SQUID chip, μέσω της ψηφιακής τεχνολογίας που χρησιμοποιεί συχνότητα  $f=10MHz$  και εναλλασσόμενη τάση πόλωσης και διατάξεις πειραματικές N τέτοιων chip-SQUID με πολυπλέκτες Josephson, αναπτύχθηκαν πειραματικά και τα αποτελέσματα τους ήταν εξαιρετικά, 1) για τον θόρυβο, 2) για την μαγνητική ροή και 3) για τις επιδόσεις του SQUID.

Οι επιδόσεις διάταξης ψηφιακού SQUID φαίνονται στον παρακάτω πίνακα όπου τα , L, C είναι αντίστοιχα η αυτεπαγωγή και η χωρητικότητα του ψηφιακού SQUID:

Επιδόσεις των παραμέτρων του ψηφιακού SQUID	Παράμετροι Θορύβου
αυτεπαγωγή, $L=40pH$	$16KT\sqrt{LC} = 4.1h$
χωρητικότητα , $C=0.30pF$	Ευαισθησία ενέργειας = 13.600h
αυτεπαγωγή πηνίου εισόδου, $L=1000nH$	$\sqrt{S_g} = 11.3\mu\Phi_0 / \sqrt{Hz}$

Για να μετρήσει τα χαμηλότερα μαγνητικά πεδία στον εγκέφαλο απαιτείται ένα υψηλής ευαισθησίας DC-SQUID μαγνητόμετρο με ελάχιστο θόρυβο μαγνητικής ροής Σε αυτό το σύστημα SQUID τοποθετείται σε μια κυλινδρική μαγνητική ασπίδα στο μέσο ενός δοχείου υγρού ηλίου Dewar για να επιτευχθεί η ακρίβεια των μετρήσεων.

Τα βασισμένα σε SQUID πεδιόμετρα χρησιμοποιώντας χαμηλής θερμοκρασίας υπεραγώγιμη τεχνολογία είναι ικανά να μετρήσουν τα νευρομαγνητικά πεδία του εγκεφάλου με υψηλή ακρίβεια και αξιοπιστία. Ένα ευαίσθητο (καλύτερο από  $35 fT / \sqrt{Hz}$ ), SQUID πεδιόμετρο είναι πιο επιθυμητό για μετρήσεις των χαμηλών νευρομαγνητικών πεδίων του ανθρώπινου εγκεφάλου. Ένα πεδιόμετρο πρώτης σειράς μετράει την παράγωγο της πυκνότητας μαγνητικής ροής κατά μήκος του

άξονα Z, ενώ ένα δεύτερης σειράς πεδιόμετρο μετράει τη δεύτερη παράγωγο της πυκνότητας μαγνητικής ροής στον ίδιο άξονα. Ένα πεδιόμετρο διακρίνει μεταξύ των πηγών θορύβου και των μικρών πεδίων που προέρχονται από τοπικά παραγόμενα σήματα.

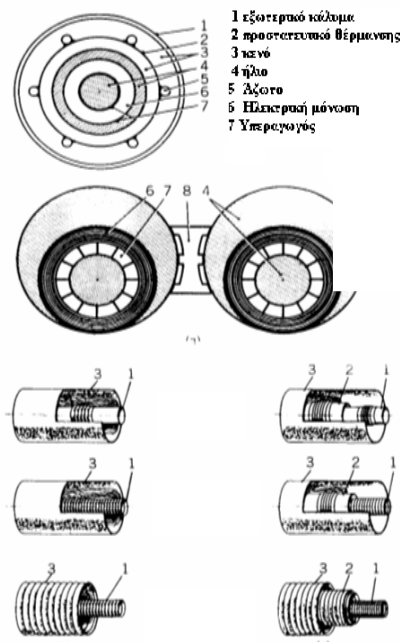
**Νέες κατασκευές σε συσκευές υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγών και κυκλώματα κάνουν εφικτό να κατασκευαστούν DC-SQUIDS χρησιμοποιώντας λεπτά φιλμ με υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Πολλά DC-SQUID έχουν κατασκευαστεί με επίταξη Laser σε ένωση YBCO φιλμ σε υπόστρωμα στροντίου-τιτανίου. DC-SQUID μαγνητόμετρα με υπεραγωγούς Υψηλής Θερμοκρασίας (HTS) και πεδιόμετρα έχουν κατασκευαστεί από YbACuO(YBCO) και PrBACuO(PBCO) σε μορφή των λεπτών φίλμς και με υποστρώματα MgO.**

Πρέπει βέβαια να αναφέρουμε ότι χαρτογραφώντας την νευρική δραστηριότητα με μαγνητόμετρα υψηλών θερμοκρασιών υπεραγωγιμότητας SQUID, κάποιος μπορεί να εντοπίσει ηλεκτρικές περιοχές στον εγκέφαλο από λίγα χιλιοστά με ελάχιστο κόστος κάτι που παλαιότερα ήταν αδύνατο και συστήματα SQUID, που σχεδιάζονται, θα επιτρέψουν να πραγματοποιούνται μετρήσεις νευρομαγνητικού πεδίου στον εγκέφαλο σε περισσότερες από N διαφορετικές θέσεις ταυτόχρονα.



### 3.4 Υπεραγώγιμες γραμμές μεταφοράς και καλώδια μεταφοράς (Superconducting Transmission lines and Transmission Cables).

Η χρήση υπεραγωγών για να μεταφέρουν ηλεκτρική ενέργεια απασχολεί το διεθνές ερευνητικό ενδιαφέρον από την δεκαετία του 70, ενώ από το 1977, πειραματική μετάδοση ηλεκτρικής ισχύος 10.000 MW πραγματοποιήθηκε σε μια απόσταση 106Km [3.1] Από τα γνωστά συστήματα μεταφοράς ενέργειας αποδείχθηκε ότι η μεταφορά ενέργειας με υπεραγώγιμα υλικά ήταν συγκριτικά η καλύτερη λύση [3.2]. Τα αποτελέσματα από την έρευνα έδειξαν ότι το εναλλασσόμενο υπεραγώγιμο καλώδιο (AC) στους 4.2K ήταν η οικονομικότερη λύση από όλα τα κλασσικά υπόγεια συστήματα μεταφοράς ενέργειας λόγω μικρότερου ποσοστού απωλειών, με κόστος μετατροπών στο 60% του συνολικού κόστους, που σημαίνει ότι το υπεραγώγιμο καλώδιο που λειτουργεί στους 4.2K είναι πιο οικονομικό έναντι των κλασσικών καλωδίων χαλκού που χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα, το 2007, για μεγάλες



Σχήμα 3.15 Διάταξη καλωδίων και εσωτερική διάθωση στοιχείων και θέση των υπεραγωγών

γραμμές μεταφοράς. Βέβαια η ανακάλυψη των υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγών (HTS) τόνωσε το ενδιαφέρον για τις υπεραγώγιμες γραμμές μεταφοράς αφού πλέον ξεπεράστηκε το αντιοικονομικό πρόβλημα της ψύξης, δεδομένου ότι η ψύξη των HTS, στους 77K είναι ευκολότερη και πλέον οικονομική από την ψύξη στους 4.2K.

Τα υπεραγώγιμα καλώδια απαιτούν κρυονική ψύξη για όλο το μήκος της υπεραγώγιμης γραμμής και για την οικονομική λειτουργία του απαιτείται το ψυκτικό μέσο, είτε αυτό είναι το γνωστό στοιχείο ήλιο (He) ή το γνωστό στοιχείο άζωτο (N), να επιστρέφει στο σύστημα ψύξης για επανάψυξη χωρίς απώλεια του μέσου. Αυτό ακριβώς συμβαίνει σε κάθε κλειστό σύστημα ψύξης, όπως των περιθλασιμέτρων ακτίνων X (diffractometers X-Rays), των συστημάτων επικάλυψης φιλμς (sputtering) κλπ.

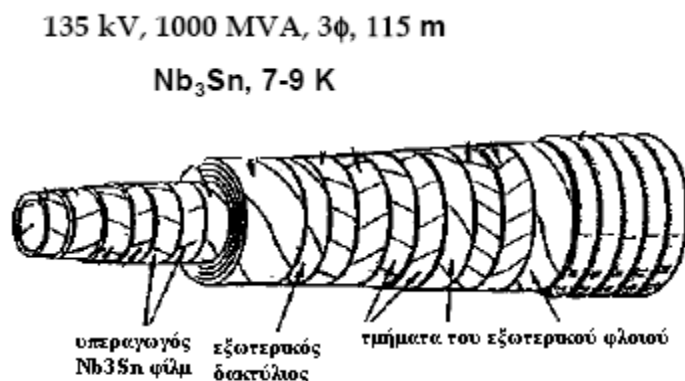
Κάθε υπεραγώγιμο καλώδιο με υψηλή σχέση επιφάνειας προς όγκο είναι καθοριστικό για μεγάλη απόδοση ψύξης όπως για παράδειγμα σε ένα υπεραγώγιμο καλώδιο με ισχύ της

τάξης των 5.000MW, όπου υπεραγωγίμο καλώδιο πρέπει να περικλείεται σε ψυκτικό (κρυονικό) περιβάλλον όπου το ψυκτικό υγρό θα ρέει στο χώρο έξω από το καλώδιο αλλά μέσα στο ψυκτικό περίβλημα.

Κάθε κρυονικό περίβλημα συνήθως αποτελείται από ένα εσωτερικό σωλήνα που περιβάλεται από πολλά επίπεδα θερμικής μόνωσης και κενό ενώ ο χώρος όπου εισέρχεται το ψυκτικό υγρό καθορίζεται παίρνοντας υπόψιν πολλούς παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος όπως:

1. Το κόστος των ψυκτικών μέσων,
2. Το κόστος του κρυονικού περιβλήματος και
3. την αύξηση της θερμοκρασίας του ψυκτικού υγρού.

Είναι όμως τα μεγέθη των καλωδίων κατάλληλα και το ποσό της ηλεκτρικής μόνωσης που απαιτείται; Τα υπεραγωγίμα καλώδια χρησιμοποιούν την απόδοση μετάδοσης του στοιχείου  $Nb_3Sn$ , όπου από διάφορα DC καλώδια υπεραγωγίμα με και χωρίς ασπίδες θερμικής προστασίας φαίνονται στο σχήμα 4.16, ενώ σε AC υπεραγωγίμα καλώδια το μεγάλο μέγεθος καλωδίου και το κρυονικό περίβλημα είναι σημαντικά. Οι παράγοντες αυτοί αυξάνουν το συνολικό κόστος στην κατασκευή και λειτουργία των AC υπεραγωγίμων καλωδίων σε σύγκριση με τα DC καλώδια που είναι τα οικονομικότερα.



*Σχήμα 3.16 Διάταξη καλωδίων και θέση των υπεραγωγών στον τύπο του καλωδίου του Brookhaven cable [4.3]*

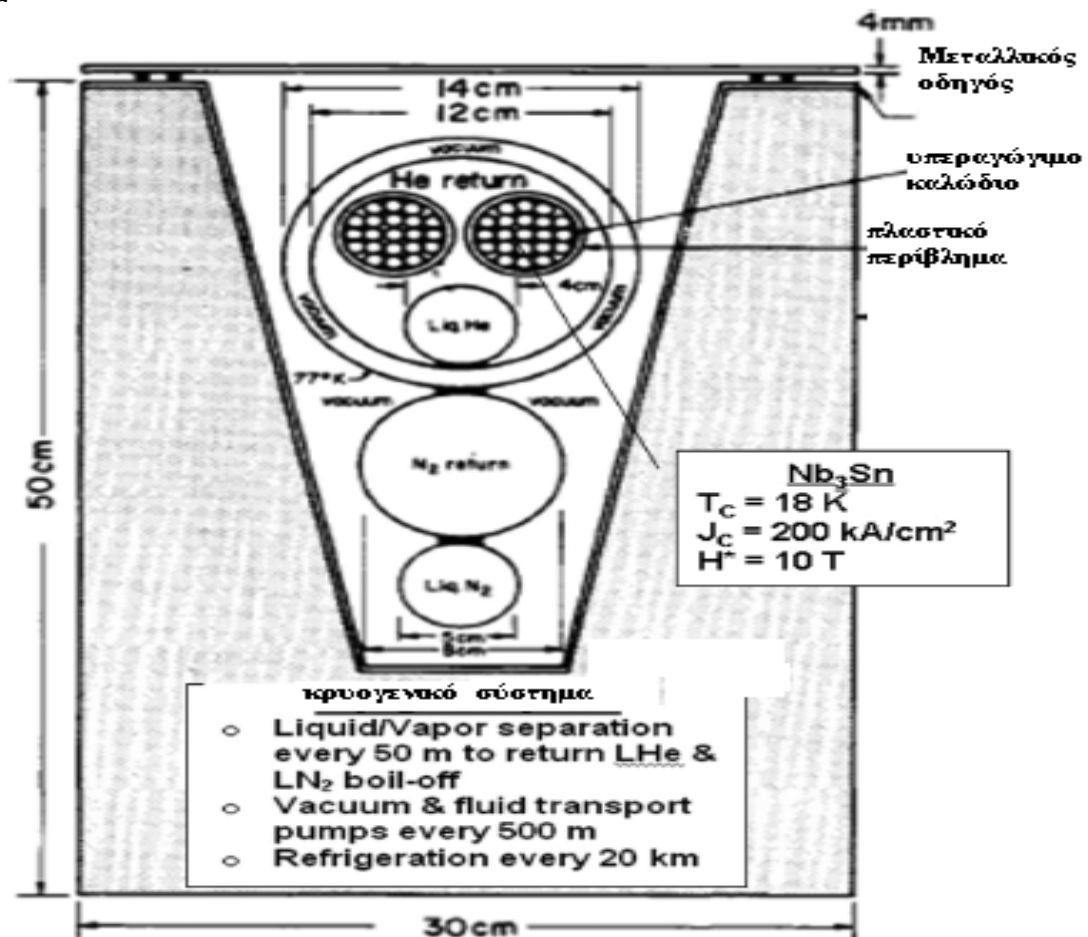
Σύμφωνα με τα πρώτα πειράματα και μοντέλα που αναπτύχθηκαν, οι μελέτες σχεδιασμού υπεραγωγίμων γραμμών χρησιμοποίησαν μεταλλικούς, χαμηλής θερμοκρασίας υπεραγωγούς που ψύχονταν με υγρό ήλιο στους 4.2K. Το 1960 και αργότερα μέσα στην δεκαετία αυτή αναπτύχθηκαν κατάλληλα υλικά για καλώδια υπεραγωγών βασισμένα στα κράματα του τύπου  $Nb_3Sn$  με  $T_c = 18K$  [3.4], ή  $Nb-Zr$  [3.5], ή του υψηλής θερμοκρασίας κράματος  $Nb-Ti$  ( $T_c = 10K$ ) [3.6]. Είναι προφανές βέβαια ότι τα κράματα αυτά αναφέρονται σε υπεραγωγούς χαμηλής θερμοκρασίας ή LTSC, wire technology (τεχνολογία καλωδίων). Τι συμβαίνει όμως με το κόστος λειτουργίας των ψυκτικών μηχανισμών σε κάθε τύπο υπεραγωγού; Σε έναν υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγό με  $T_c = 125K$ , το ελάχιστο κόστος λειτουργίας αντιστοιχεί στους 77°K που είναι και η θερμοκρασία του υγρού Αζώτου. Είναι όμως η κατάλληλη για μικρές αποστάσεις στην ψύξη του υπεραγωγίμου καλωδίου ή μήπως είναι κατάλληλο το υγρό ήλιο που απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία ;

Είναι γνωστό βέβαια ότι η ψύξη για μακρινές αποστάσεις είναι δυνατή, με αξιόλογη απόδοση, μόνο με σύστημα ψύξης των 4.2°K που είναι και η θερμοκρασία του υγρού Ήλιου. Βέβαια το κόστος του ψυκτικών εξαρτάται από την θερμοκρασία λειτουργίας και έτσι η ψύξη στους 77°K είναι και εύκολη και οικονομική όπου απλά απαιτείται ένα λουτρό από υγρό άζωτο.

Η απόδοση ψύξης του συστήματος είναι εξαρτώμενη από την θερμική μόνωση του υπεραγωγίου καλωδίου, και αυτή είναι απολύτως απαραίτητη για να μειωθεί η ροή θερμότητας από το εξωτερικό μέρος στο πυρήνα του ψυγμένου με ήλιο (ή με άζωτο) υπεραγωγίου καλωδίου. Οι δύο τύποι θερμικής μόνωσης που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- (1) Ευέλικτος κρυσταλλικός (ΕΚ) χρησιμοποιώντας αυλακωμένους λεπτούς κυλίνδρους, και
- (2) άκαμπτος κρυσταλλικός (ΑΚ) που χρησιμοποιεί άκαμπτους κυλίνδρους.

Ο ΕΚ δεν απαιτεί επιπλέον προμήθεια για μείωση του κρούου στους κυλίνδρους που βρίσκεται το ήλιο και μπορεί να τυλιχτεί σε μορφή από τύμπανο, που είναι πιο εφικτό για μεγάλες αποστάσεις. Η κατασκευή του άκαμπτου καλωδίου ΑΚ υποφέρει από μεγάλες θερμικές απώλειες



Σχήμα 3.17 Κάθετη τομή του **Garwin-Matisso**, των 100m, 100GW Liquid, He-ψυγόμενου με το στοιχείο Ήλιου, Nb<sub>3</sub>Sn υπεραγωγίου dc (συνεχούς ρεύματος) καλωδίου, 1967.[1]

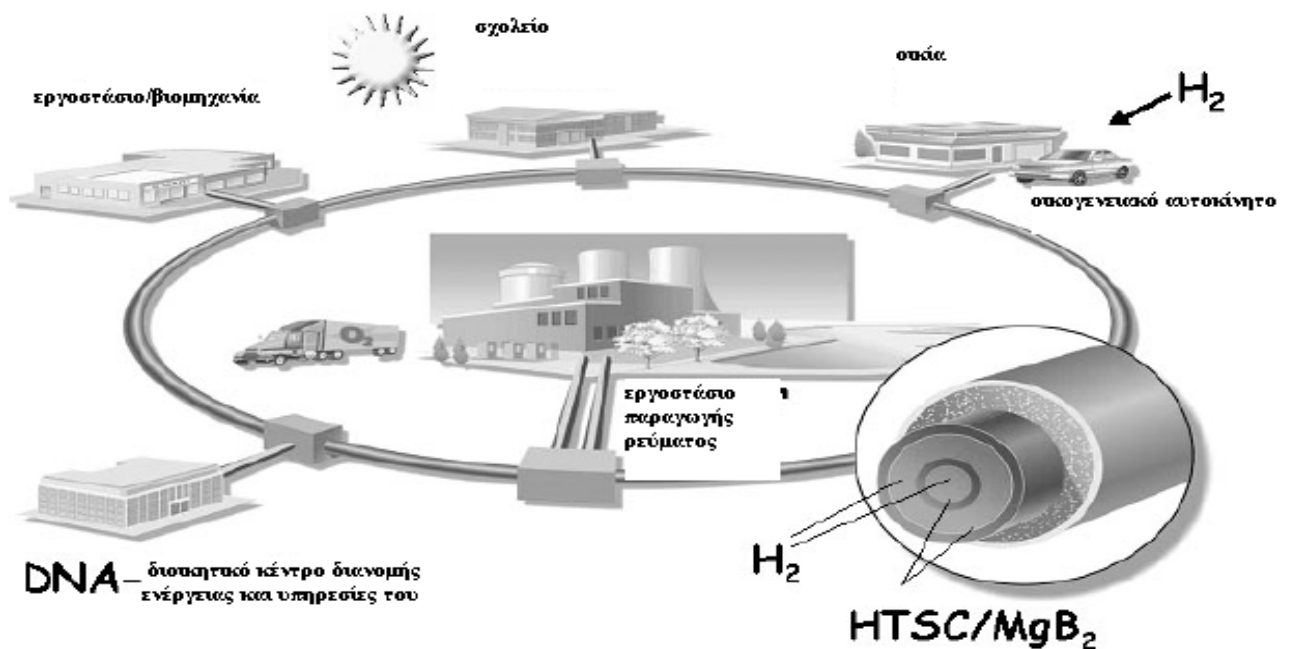
Το καλώδιο των **Garwin-Matisso** [3.1], [3.7], αναπτύχθηκε το 1966, από τον **K.J. Wilkinson**, έναν μηχανικό και την **British Electrical Industries Central Research Council**, εγκαθιστώντας την υπόγεια μεταφορά ενέργειας στην Μεγάλη Βρετανία (GB) με υπεραγωγία καλώδια με σύστημα ψύξης των 4.2K. Την ίδια χρονιά ο **R. Garwin** και ο **K. J. Wilkinson** που εδώ και πέρα θα αναφέρονται σύντομα ως G-M, πρότειναν ένα πρωτόκολλο στο IEEE των

Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (USA) για μεταφορά ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις με υπεραγωγούς [3.8]

Το 1962 οι **T. G. Berlincourt** και οι **R. R. Hake**, ανακοινώνουν τα αποτελέσματα έρευνας για την συνολική μεταφορά ισχύος στο μέσο της δεκαετίας του '60, που τότε είναι περίπου 200GW ενώ σήμερα το ποσό αυτό έχει πενταπλασιαστεί περίπου στο **1200GW**, με μόλις 450GW στην Κίνα [3.6]. Στο ερώτημα γιατί συνεχή (dc), τάση στην μεταφορά της ισχύος έρχεται να απαντήσει η ομάδα του ερευνητή C.Bean και των συνεργατών του που αναπτύσσουν το μοντέλο **Bean (Bean Model)** και που αναφέρεται στις απώλειες σε Watt, ανά μέτρο και σε συχνότητα  $\nu$  σε Hertz, για κάθε κυκλικό υπεραγωγό σύρμα. Έτσι για παράδειγμα για το Nb<sub>3</sub>Sn στους 4.2K μεταφέρει 500KA με συχνότητα 60Hz, και απώλειες περίπου 6MWatts ανά μέτρο (MW/m) [3.9].

### HTSC, Υπεραγωγίμα Υψηλών Θερμοκρασιών Καλώδια Συνεχών Ρευμάτων (HTSC DC cables)

A. Προσπάθειες πριν αλλά και μετά από το έτος σταθμός στην ιστορία και το σημερινό παρόν και μέλλον των υπεραγωγών είναι το έτος 1987, και οι προσπάθειες που ακολουθούν την πρώτη προσπάθεια του πρότυπου των **Garwin-Matisso** [3.1], [3.7], είναι οι εξής:  
**1. Multiple Use of the Cryogenic Fluid Transmission Lines:** Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, ξεκινάει το project, Πολλαπλής Χρήσης των Κρυογενικών Γραμμών Μεταφοράς (**Cryogenic Fluid Transmission Lines**) και αφορούσε 600 μίλια γραμμών μεταφοράς στο Los Alamos Science Laboratory [3.10]



*Σχήμα 3.18 Κέντρο διανομής ενέργειας και διανομή της με την παραγωγή υδρογόνου και την ηλιακή ενέργεια να παρέχεται μέσα από το διπλό υδρογόνου και υπεραγωγίμο καλώδιο (hydrogen/superconducting pipeline)*

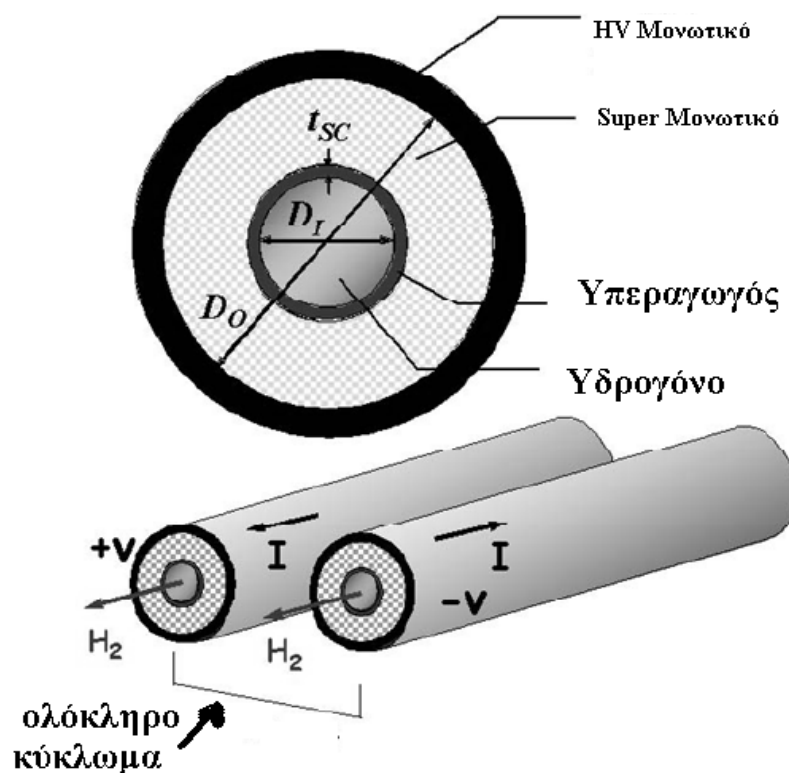
**2. DC Superconducting Power Transmission Line Project at LASL:** Στα μέσα της δεκαετίας του 1970, ενδιαφέρουσα μελέτη της μεγάλης χωρητικότητας των 5GW SCDC καλωδίων που περιείχαν την ένωση του τύπου του κράματος  $Nb_3Sn$  (με  $T_c = 8K$  [3.4]) που πραγματοποιήθηκε από την DOE και την PECO (Philadelphia Electric Company) [3.11].

**3. Hydrogen-Refrigerated  $NbGe_3$  dc Superconducting Cables:** Η μελέτη που έγινε στο Stanford το 1975, χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο στους 14K, για καλώδια φτιαγμένα από  $Nb_3Sn$  με κρίσιμη θερμοκρασία στους  $T_c = 23K$  [3.12].

**4. BICC HTSC dc Transmission Line:** Το 1995 έγινε το πρώτο πρωτότυπο καλώδιο υπεραγωγίων υλικών υψηλών θερμοκρασιών (**BICC HTSC dc Transmission Line**) σκοπεύοντας να υλοποιηθεί σε ένα 400Km Ευρωπαϊκό (ring buss) με στοιχεία λειτουργίας 400MW, στα 40KV, 10KA με ψυκτικό το στοιχείο He [3.13].

**5. EPRI: The <<e-Pipe>>:** Στην μελέτη αυτή ένα HTSC ηλεκτρικό καλώδιο τύπου pipe, μεταφέρει ενέργεια χημική ή ηλεκτρική των 5GW, 1000 μίλια από τον Περσικό κόλπο στο Ισραήλ, σαν ένα μίνι ή μικράς και περιορισμένης σημασίας και έκτασης G-M project (**Garwin-Matisso ή απλά G-M**) [3.14].

**6. SCDC, Coaxial Cable.** Απλούστατος αγωγός του οποίου η βασική καινοτομική διαφορά με τους άλλους είναι ότι διαθέτει έναν κυλινδρικό υπεραγωγό διαμέτρου 17.5cm ο οποίος περιβάλλει το κρυογενές υλικό που ρέει στο κέντρο του καλωδίου. Ο υπεραγωγός είναι οξείδιο του χαλκού περοβσκίτης στους 77K, ενώ ένα πεδίο μαγνητικής επαγωγής περίπου στα 0.3 T, ανιχνεύεται επιφανειακά (surface field) για κάθε ρεύμα έντασης περίπου στα 100KA.



**Σχήμα 3.19** Σχηματική παράσταση ενός υποθετικού Υπερ-καλωδίου (Super-cable) αποτελούμενο από συνεχούς (dc) ρεύματος καλώδια υπεραγωγία ψυχόμενα από το υγρό υδρογόνο.

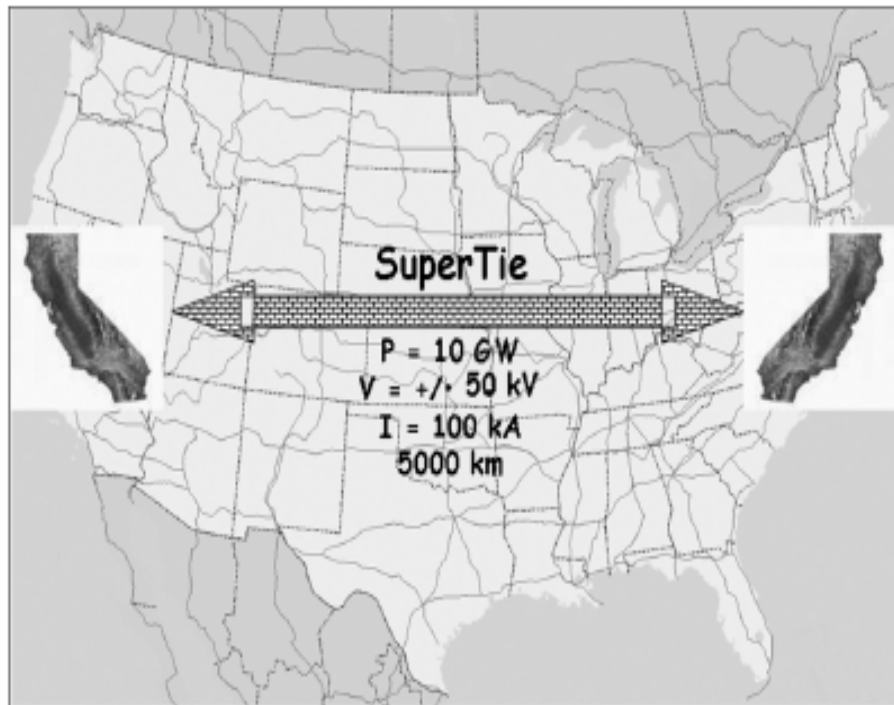
Έτσι μπορούμε να δούμε μία ευρεία ποικιλία υλικών και κρυογενών υλικών (cryogenes) από ένα A15 μείγμα στους 4.2K, στο  $MgB_2$ , στην θερμοκρασία υγρού υδρογόνου στους 21K, ή στους υπεραγωγούς της κατηγορίας των HTSC (cuprates) στους 77K [3.15], ως και το Hg-1223 με  $T_c = 135K$  [3.16] ψυχόμενο από υγροποιημένο φυσικό αέριο (liquified natural gas), στους 110K [3.17], [3.18], [3.19], [3.20], [3.21], [3.22], [3.23], [3.24].

Συνδυασμοί άλλων υπεραγωγών και ψυκτικών υγρών με τις οποίες πειραματίστηκαν εδώ και περίπου 30 έτη από την ανακάλυψη του **Supercable** ενυπάρχουν στις βιβλιογραφικές αναφορές των [3.25] και [3.26].

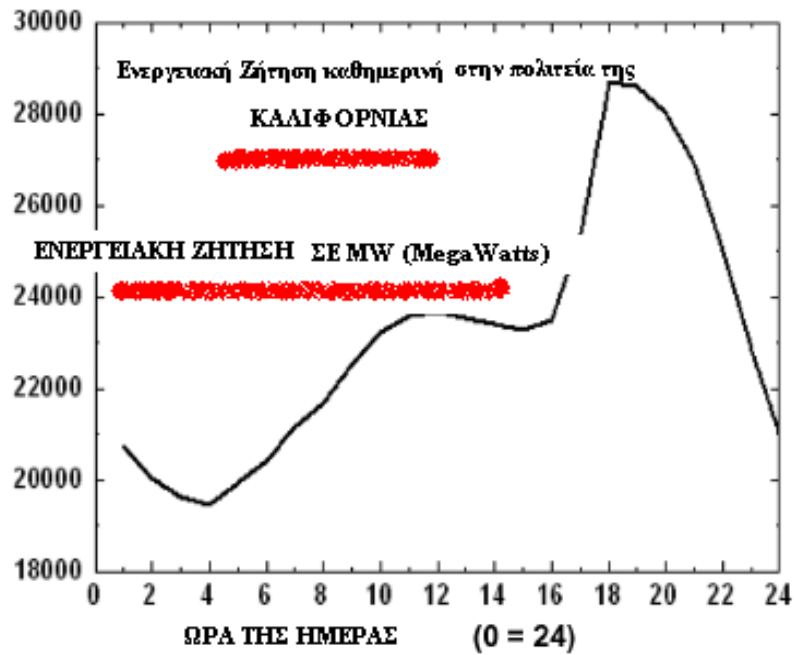
Να σημειώσουμε βέβαια ότι και καθώς ο κόσμος βαδίζει σταδιακά στην αποδέσμευση από τον άνθρακα είτε ως πετρέλαιο, είτε ως κάρβουνο χωρίς βέβαια να πούμε πότε ακριβώς θα συμβεί αυτό, το **Supercable** θα μπορούσε να είναι μία ιδεώδης λύση στο πρόβλημα το ενεργειακό με την ενέργεια που μεταφέρεται μέσω υδρογόνου ή ηλίου δηλ με **κρυογενή** μέθοδο και φυσικά με υπεραγωγία καλώδια που είναι και η ζητούμενη λύση χωρίς απώλειες λόγω των εξαιρετικών χαρακτηριστικών, του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας [3.27], [3.28],[ 3.29], [3.30], [ 3.31], [3.32], [3.32], [3.34], [3.35], [3.36],[ 3.37].



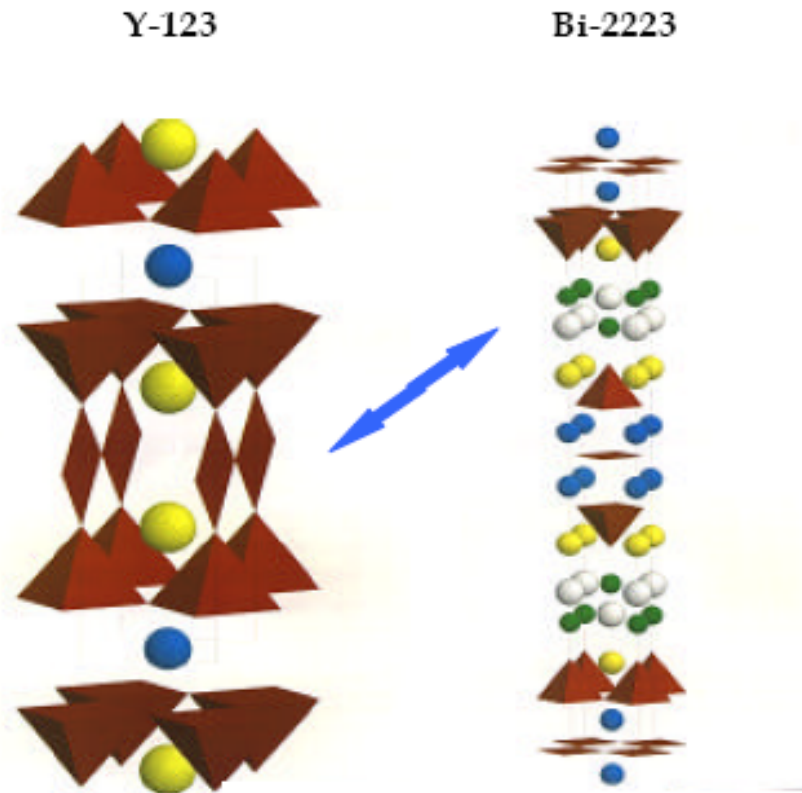
**Σχήμα 3.20** Δρόμος του Υπερ-καλωδίου (*Super-cable*) αποτελούμενο από συνεχούς (*dc*) ρεύματος καλώδια υπεραγωγία ψυχόμενα από το υγρό υδρογόνο, του project MackenzieValley Pipeline των 1220km μέσα από τον Καναδά στην πολιτεία Alberta. Η ολοκλήρωσή του θα στοιχίσει συνολικά 1.6US billion κυβικά μέτρα ανά μέρα και είναι ισοδύναμη με την παραγόμενη ενέργεια 18GW.



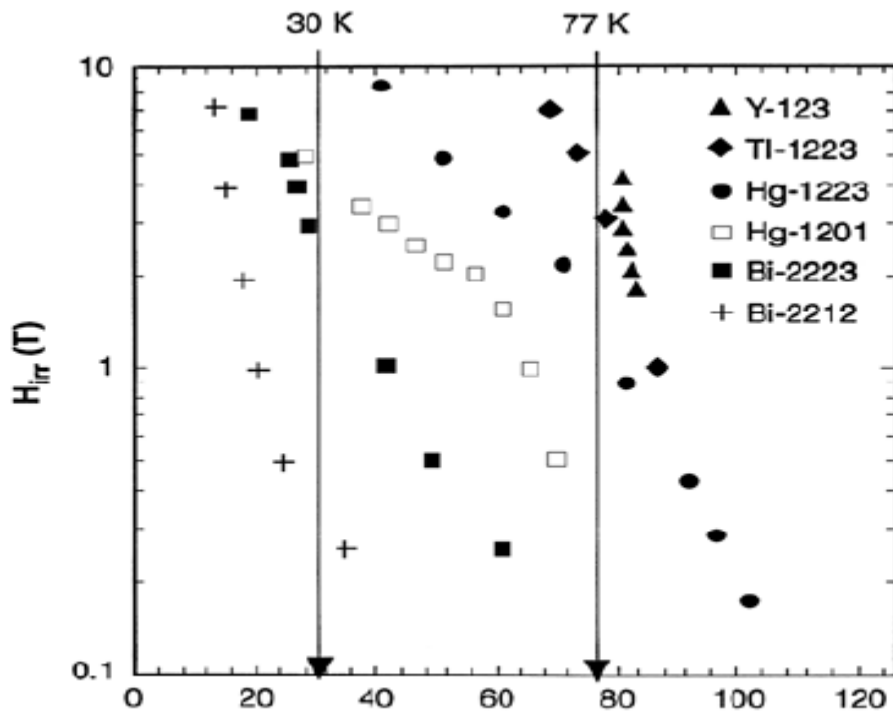
Σχήμα 3.21 *Super-Tie*, καλώδιο που συνδέει δύο πολιτείες των δύο ακτών των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (U.S.A.), μήκους **5.000Km**, ισχύος **10GW**, τάσης **50KV** και ρεύματος **I=100KA**.



Σχήμα 3.22 *Ενεργειακό Διάγραμμα* τοπικής ημέρας στην Πολιτεία της **Καλιφόρνια**.

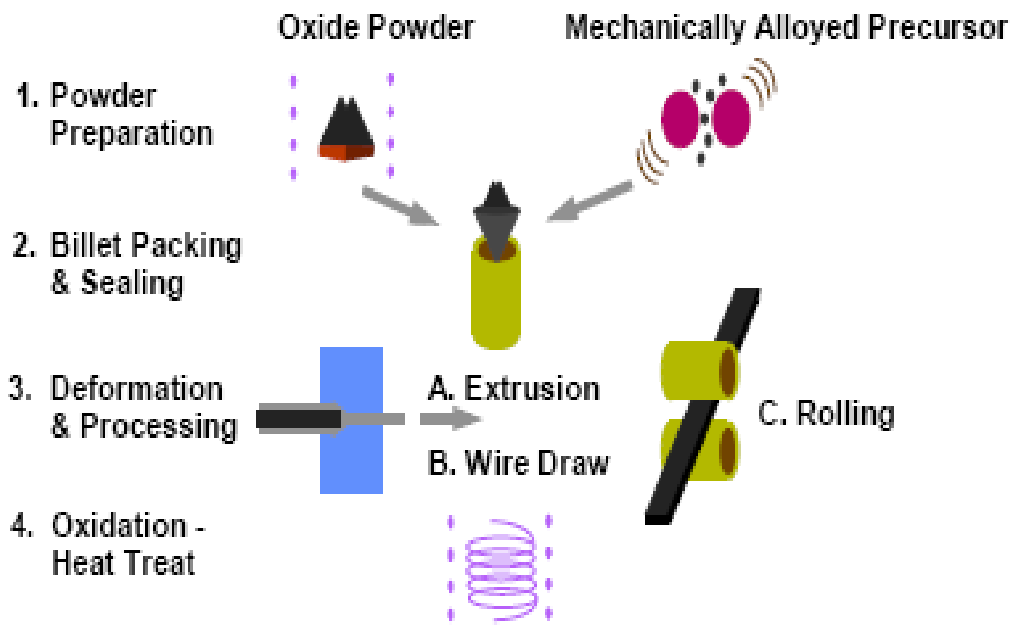


Σχήμα 3.23 Κρυσταλλική δομή του **Y-123** και του **Bi-2223**, δύο από τους πολλά υποσχόμενους **HTSC** υπεραγωγούς για πρακτική χρήση για την παραγωγή καλωδίων

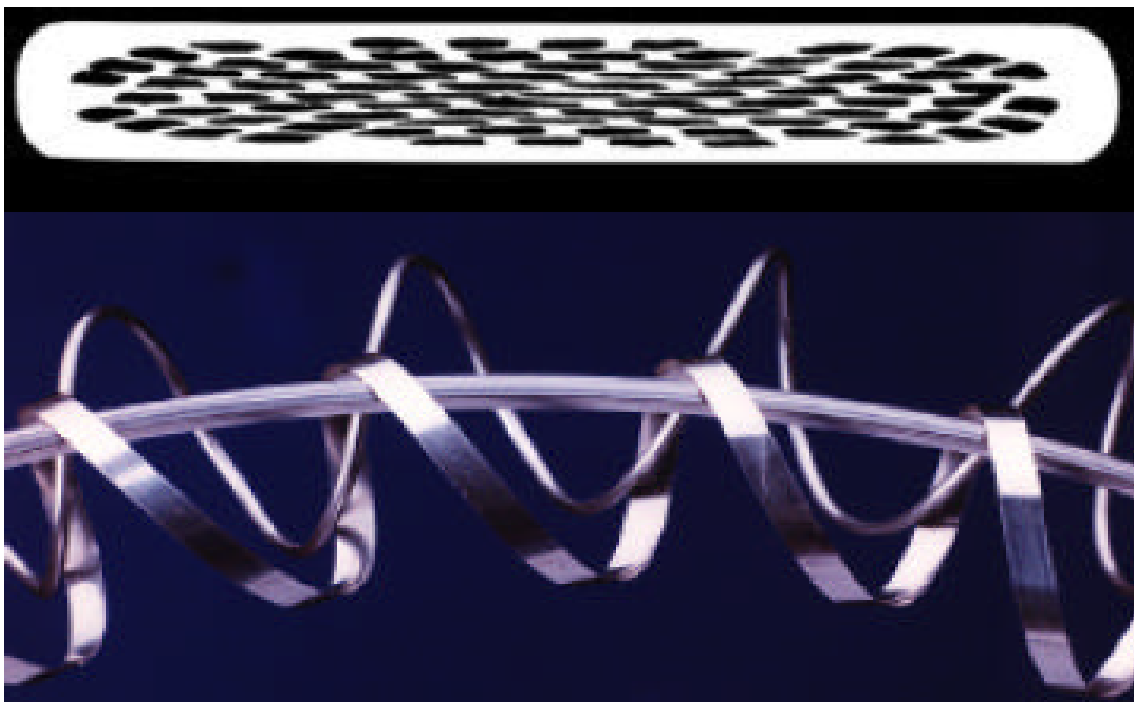


Σχήμα 3.24 Πεδίο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ενός **HTSC** υλικού

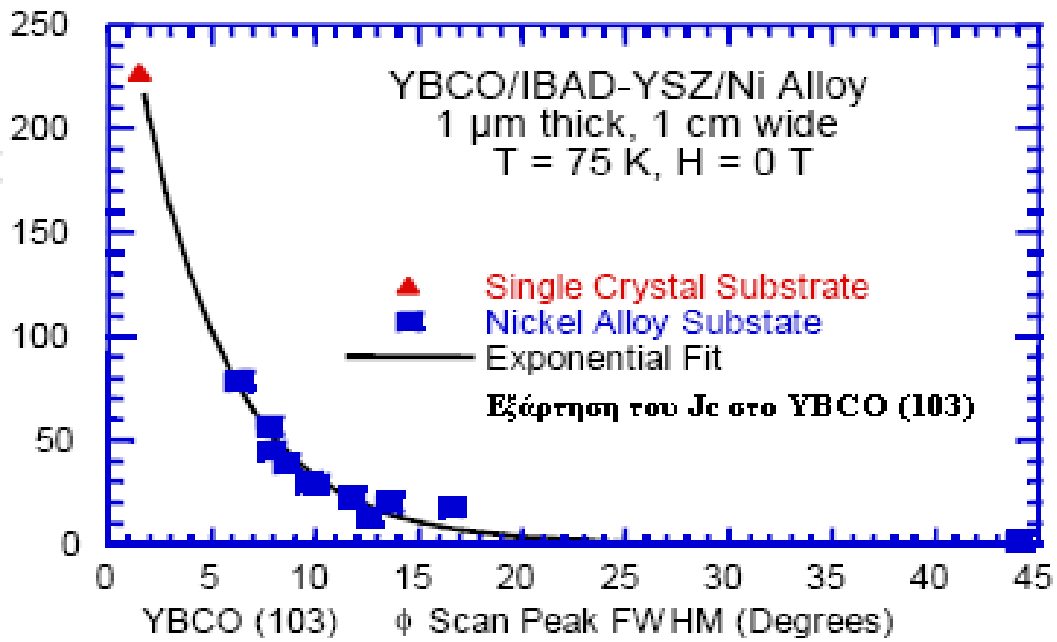




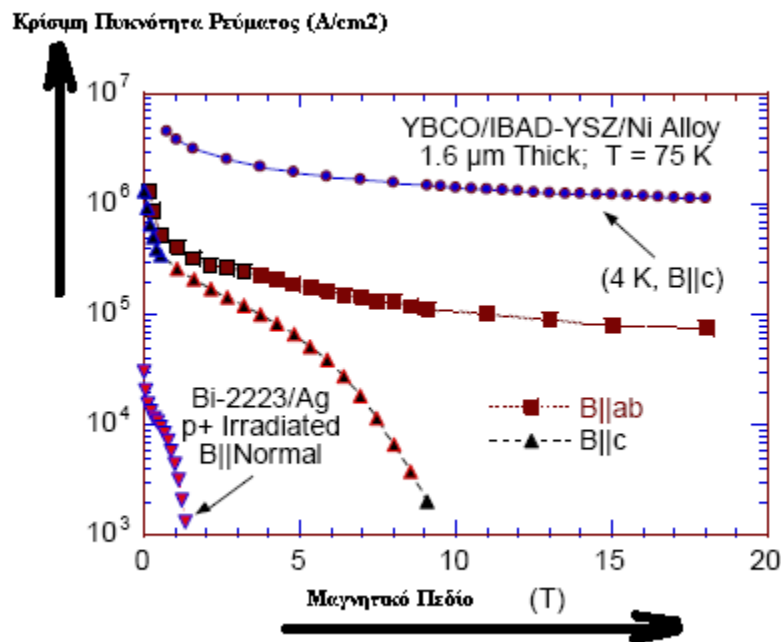
Σχήμα 3.25 Φάσεις κατασκευής ενός HTSC υλικού



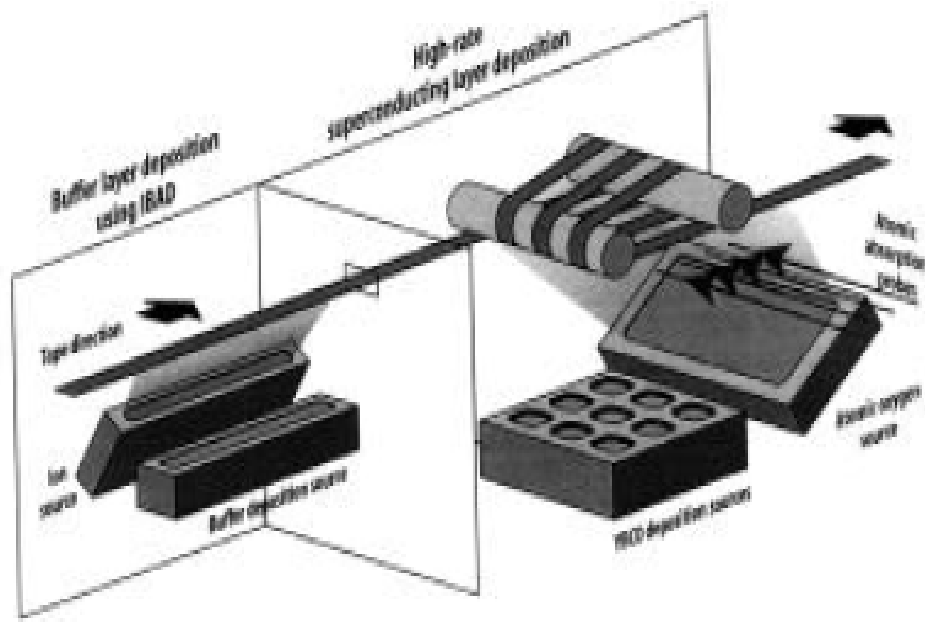
Σχήμα 3.26 Κάθετη τομή της ταινίας του συμπιεσμένου Bi-2223 OPIT/Ag, με διαστάσεις 5mm έως 0.5mm. (φωτογραφία από την American Superconductor Corporation).



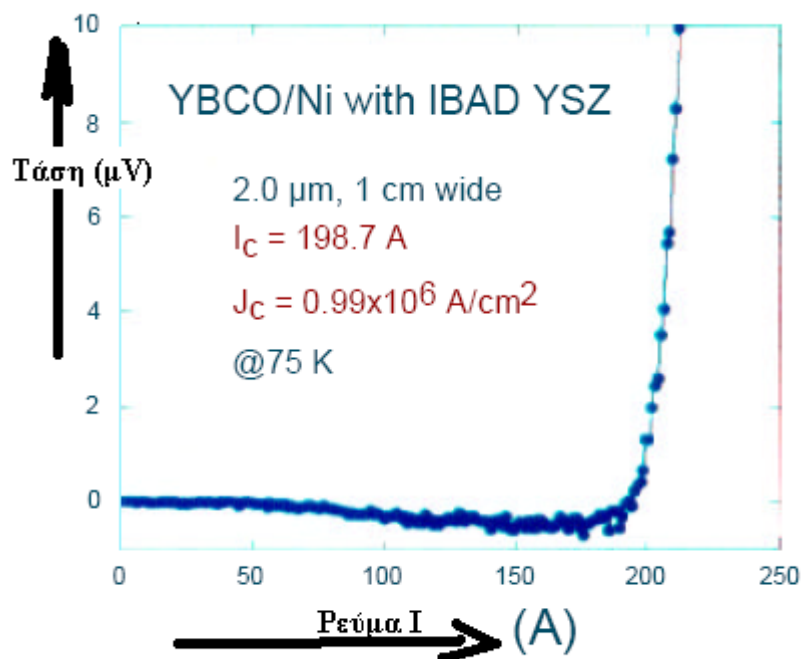
Σχήμα 3.27 Εξάρτηση του  $J_c$  YBCO/IBAD-YSZ/Ni Κράμα 1μm πάχος, 1cm πλάτος,  $T=75K$ , πεδίου  $H$  μηδενικό δηλ,  $H = 0 T$ .



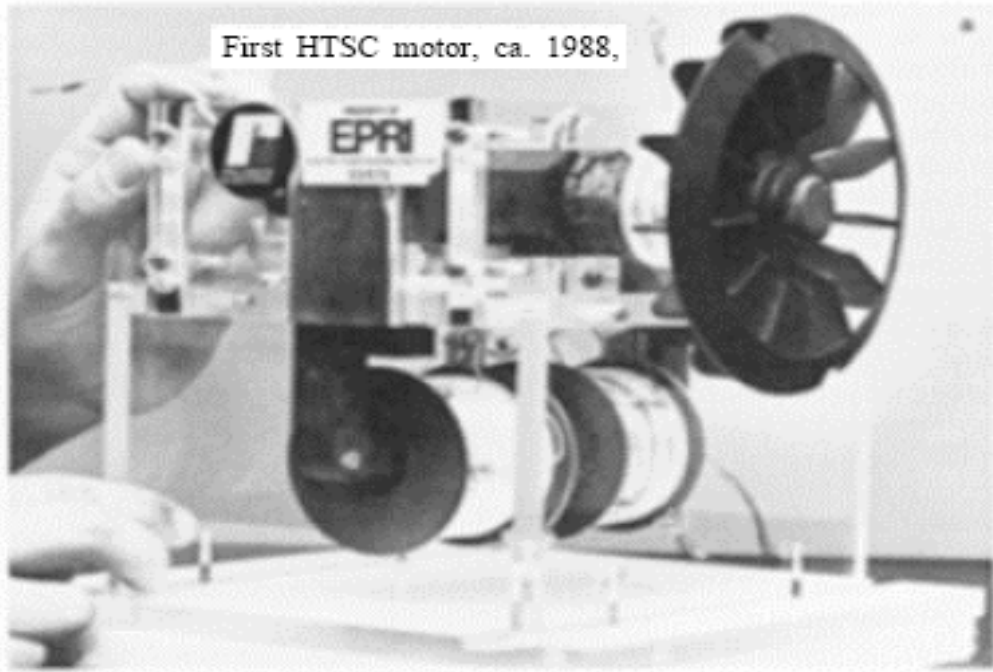
Σχήμα 3.28 Εξάρτηση του  $J_c$  YBCO/IBAD-YSZ/Ni Κράμα 1μm πάχος, 1cm πλάτος,  $T=75K$ , πεδίου  $H$  μηδενικό δηλ,  $H = 0 T$ .



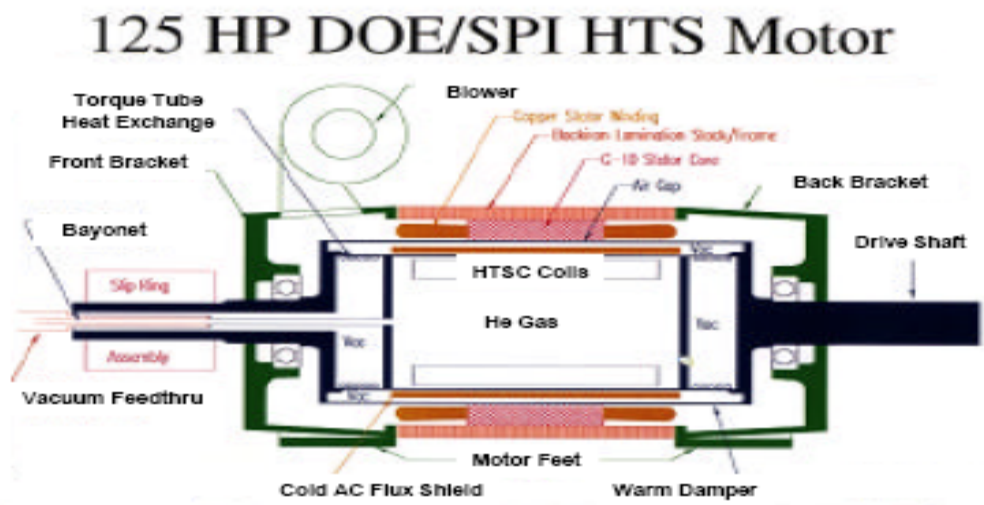
Σχήμα 3.29 Διαδικασία βιομηχανική για καλώδια ταινίας YBCO, που χρησιμοποιούν την τεχνική IBAD, Ion-Beam-assisted-deposition (εναπόθεσης δέσμης ιόντων)



Σχήμα 3.30 Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος ( $V-I$ ), σε δείγμα YBCO, IBAD-YSZ/Ni ταινίας με ένα κρίσιμο ρεύμα σχεδόν των 200 A.



Σχήμα 3.31 Πρώτος Κινητήρας HTSC, 1988.



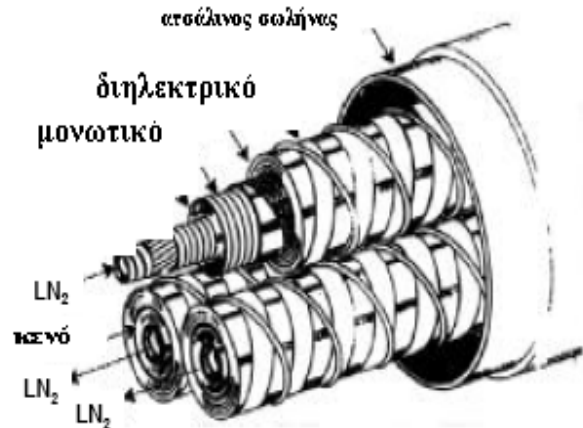
Σχήμα 3.32 Κινητήρας των 125HP, DOE/SPI HTS Motor, της Superconducting Partnership Initiative.



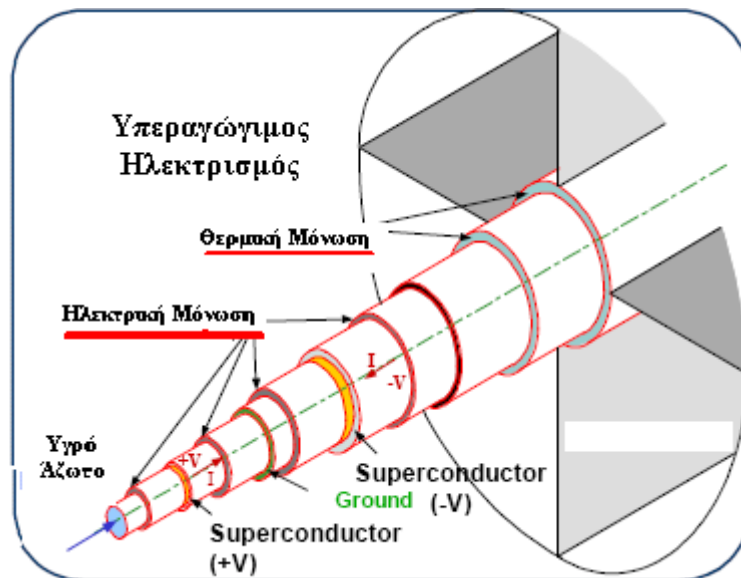
*Σχήμα 3.33 Τέσσερα στρώματα ελικοειδούς ταινίας, διαμέτρου 1inch, δηλ. 2.53cm (Pirelli Cable USA)*



*Σχήμα 3.34. Καλώδιο αγωγού που χρησιμοποιεί Bi-2223 OPIT/Ag καλώδιο ταινίας (Pirelli Cable USA)*



**Σχήμα 3.35** Πειραματικό Υπεραγώγιμο AC υπόγειο καλώδιο, 3 φάσεων μέσα σε ένα ατσάλινο σωλήνα προστατευτικό. Να σημειωθεί ότι το LN<sub>2</sub> ρέει στην μία φάση επιστρέφοντας μέσα στην άλλη (EPRI/Pirelli/DOE)



**Σχήμα 3.36** Το πρότυπο καλώδιο Ηλεκτρισμού pipeline, όπου ένα διπολικό καλώδιο αποτελούμενο από υπεραγώγιμο υλικό HTSC σε μορφή ταινίας διαχωρίζεται με ηλεκτρική μόνωση με ένα κανονικό μέταλλο ως γη δηλ. το μηδέν του ηλεκτρικού ρεύματος στο dc αυτό πρότυπο καλώδιο. Τάση **50KV** και ένταση ρεύματος **50KA** με τελικό μεταφερόμενο φορτίο ισχύος **5GW** (GigaWatts).

Τα καλώδια ισχύος (Power Cables) σε μεγάλες αποστάσεις έχουν σαφώς πολύ λιγότερες απώλειες από ότι τα συμβατικά και για τις μεγάλες αποστάσεις μεταφοράς ενέργειας των συμβατικών καλωδίων. Τα BSCCO καλώδια με μορφή ταινιών (tapes) των υπεραγωγών υπάρχουν σε όλα τα διάφορα project

- της Ιαπωνίας δηλ της εταιρίας Sumimoto, Furakawa που υποστηρίζονται από την Ιαπωνική Ηλεκτρική Εταιρία,
- στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής-U.S.A. των EPRI και Pirelli Cable, Southwire Corporation, και τέλος στην
- Ευρώπη των εταιριών Siemens και BICC.

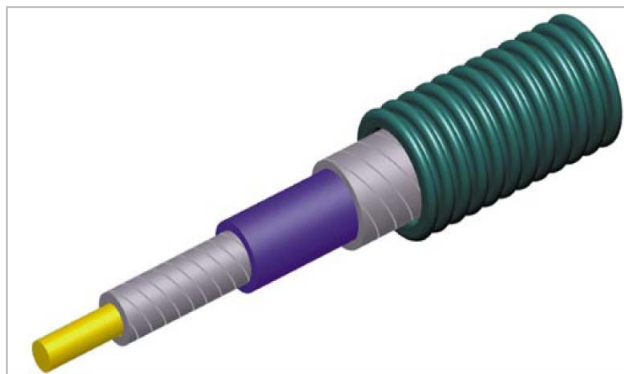
Ήδη βέβαια οι συζητήσεις για την παρουσίαση ενός καλωδίου (cable) ως τμήμα εθνικού προγράμματος στην Ιαπωνία, αναπτύσσεται από την MITI και το Διεθνές Κέντρο Υπεραγωγμης Τεχνολογίας (ISTEC, Interanational Superconductivity Technology Center) και την Ιαπωνική Βιομηχανία. Η συζήτηση αυτή και ο προβληματισμός συμβαδίζει με τα στάδια που ήδη έχουν γίνει στις U.S.A. από την EPRI/Pirelli/DOE με την υπόγεια μεταφορά καλωδίου SPI, των 50μ, στα 3300 A συνεχούς ρεύματος (dc current) στους 77°K.

Το πρωτότυπο καλώδιο βρίσκεται σε ένα τριφασικό κύκλωμα κλεισμένο σε ένα 8inch (206mm) ατσάλινο σωλήνα, που είναι και ο συνήθης τρόπος μεταφοράς ενέργειας στην περίπτωση ρεύματος στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (U.S.A.).

Αυτή η βασική σχεδίαση έχει απώλειες που είναι το 1992 60% λιγότερες κατά μέσο όρο των κανονικών καλωδίων που είναι σε χρήση σήμερα. Έτσι οι BSCCO ταινίες βελτιώνουν σε σχέση με τα συμβατικά καλώδια του χαλκού, συνολικά 30% το αποτέλεσμα της μεταφοράς ενέργειας ενώ η διαμοιραζόμενη ισχύς είναι υπερβολικά μεγαλύτερη αφού τα νέα καλώδια αντέχουν περισσότερο όπως αποδεικνύεται σε όλες τις σχετικές μελέτες. **[3.38]**.

### 3.5 Μεταφορά Ενέργειας (Power transmission)

Εφαρμογή των υπεραγωγών είναι και η μεταφορά ενέργειας με την κατασκευή υπεραγωγίων καλωδίων από τις μονάδες παραγωγής στις πόλεις. Τι είδους όμως ψυκτικό σύστημα θα απαιτούσε το σύστημα μεταφοράς για τους αγωγούς αυτούς; Είναι ένα εξαιρετικά μεγάλο σε κόστος όπως ήδη έχει υπολογιστεί και μελετηθεί κατά καιρούς με πρότυπα καλώδια και μελέτες για σύνδεση διαφόρων πρότυπων projects. Το καλώδιο μεταφοράς του ρεύματος στην μορφή της υπεραγωγίμης ταινίας, που προτείνεται να λειτουργήσει, μπορεί να μεταφέρει 200 φορές περισσότερο ηλεκτρικό ρεύμα από ό,τι τα ισοδύναμα χάλκινα καλώδια, που χρησιμοποιούνται σήμερα.



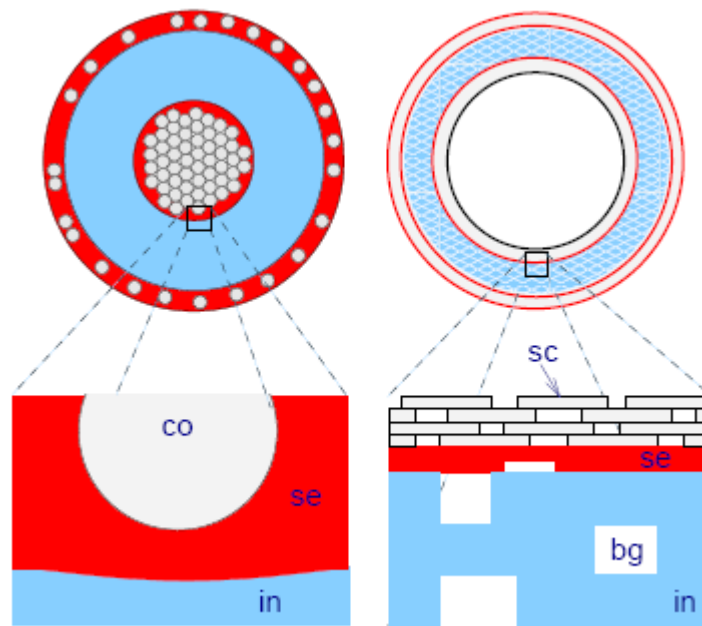
Σχήμα 3.37 Υπεραγωγίμο καλώδιο, HTS cable, BSCCO tape [3.39]

Ερευνητές από το Superconductivity Technology Center (STC) του Los Alamos National Laboratory ανέπτυξαν μία διαδικασία κατασκευής υψηλής ποιότητας υπεραγωγίμου υλικού σε μορφή ταινίας, που λειτουργεί σε θερμοκρασία του υγρού αζώτου. Η μορφή αυτή η οποία μπορεί να μεταφέρει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες ηλεκτρικού ρεύματος από ό,τι τα καλώδια χαλκού, και επιτρέπει την κατασκευή ταινιών χιλιομέτρων σε κάθε ημέρα παραγωγής, που θα μπορούν να αξιοποιηθούν σε πολλές ηλεκτρικές εφαρμογές και όχι κατά ανάγκη μόνο για τις ανάγκες μεταφοράς του ηλεκτρικού ρεύματος. Το υλικό αυτό που ανακαλύφθηκε από το Superconductivity Technology Center (STC) μαζί με τις εταιρείες American Superconductor, 3M και Intermagnetics General, μπορεί να μεταφέρει εξαιρετικά υψηλές ποσότητες ηλεκτρικού ρεύματος χωρίς απώλειες που τα συμβατά καλώδια εξαιτίας της αντίστασης τους παρουσιάζουν. Υπολογίστηκε ότι η ποσότητα του ρεύματος που διαπερνά τις υπεραγωγίμες ταινίες είναι περισσότερη από  $1.000.000 \text{ Ampers/cm}^2$  (ανά τετραγωνικό εκατοστό) και 200 φορές μεγαλύτερη από ό,τι στα συμβατικά καλώδια χαλκού. Οι εξαιρετικές αυτές δυνατότητες θα οδηγήσουν σε πραγματικά τεράστια εξοικονόμηση ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση της εκπνεόμενης ακτινοβολίας, στην μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος. Στα υπεραγωγίμα υλικά επιτεύχθηκαν νέα όρια, αντικαθιστώντας ζιρκόνιο με οξείδιο μαγνησίου (MgO) που είναι το υλικό για το υπεραγωγίμο φιλμ και με αυτό τον τρόπο αυξήθηκε η διαδικασία μεταφοράς πάνω από 100 φορές. Πράγματι το οξείδιο του μαγνησίου δημιουργεί ταχεία και αξιόπιστη διαδικασία σχηματισμού του τύπου που απαιτείται για να φτιαχθεί το υψηλής απόδοσης υπεραγωγίμο υλικό των καλωδίων το YBCO, με οικονομικό τρόπο. Στο Los Alamos το 1995 άλλωστε έγινε και η

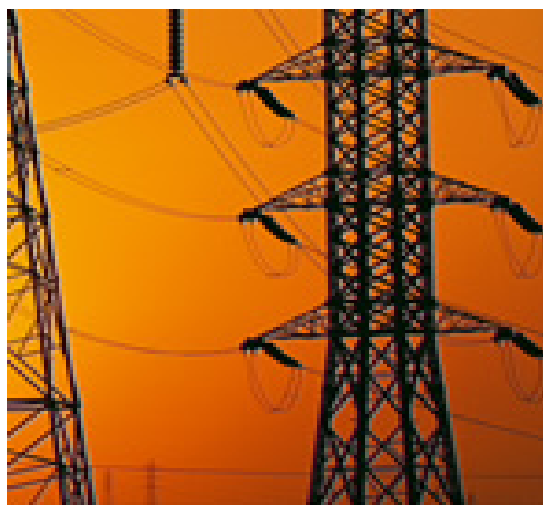


παραγωγή ενός εξαιρετικού υπεραγώγιμου υλικού, που είναι και βασικό στοιχείο αυτών των καλωδίων και είναι το οξείδιο των χαλκού υτρίου-βαρίου ή YBCO.

Είναι γνωστό ότι το 10% έως περίπου το 15% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται κατά την μεταφορά της ηλεκτρικής ενέργειας, πάνω ακριβώς στις γραμμές αυτές και έτσι η προσδοκία της μηδενικής απώλειας ενέργειας των υπεραγώγιμων καλωδίων πραγματικά είναι μία εξαιρετική βελτίωση στην τελική απόδοση της εφαρμογής.

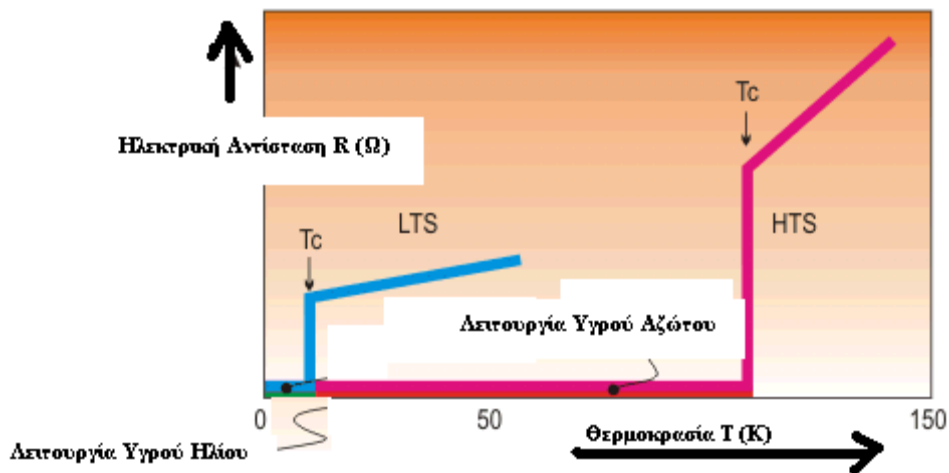


**Σχήμα. 3.38** Συμβατικά και μη δηλ τα Υπεραγώγιμα καλώδια. Στις ετικέτες *co*, *sc*, *se*, *in* και *bg* φαίνονται αντίστοιχα τα καλώδια όπως ακολουθούν: *the conductor wire* (αγωγός), *superconducting wire* (υπεραγώγιμο καλώδιο), *semiconducting material* (ημιαγώγιμο καλώδιο), *insulation (dielectric- dieλεκτρικό)* and *butt-gap* (Υγρό Αζωτο) αντίστοιχα.

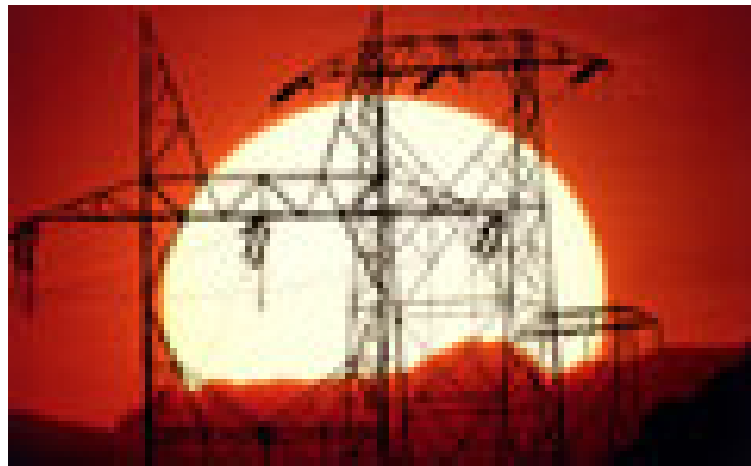


**Σχήμα. 3.39** Κλασικά καλώδια μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις ( ΔΕΗ, 1960-2007)

Στις πρωτότυπες υπεραγώγιμες γραμμές μεταφοράς στο Brookhaven National Laboratory, περίπου μεταφέρεται ηλεκτρική ενέργεια των 1000 MW, σε πειραματικές γραμμές. Είναι γνωστό ότι το 10% έως περίπου το 15% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται κατά την μεταφορά του πάνω ακριβώς στις γραμμές αυτές. Έτσι η προσδοκία της μηδενικής απώλειας ενέργειας των υπεραγώγιμων καλωδίων (σύμφωνα τουλάχιστον με την θεωρητική εικόνα των σχετικών πειραμάτων) πραγματικά είναι μία εξαιρετική βελτίωση στην τελική απόδοση της μεταφοράς ενέργειας. Στις υπεραγώγιμες γραμμές μεταφοράς πρωτοτύπων στο Brookhaven National Laboratory, η ηλεκτρική ενέργεια των 1000 MW μπορεί να μεταφερθεί με έναν αγωγό με διάμετρο μόλις στα 40 cm [3.40], [3.41].



Σχήμα. 3.40 Θερμοκρασία και Ηλεκτρική Αντίσταση με τα σημεία λειτουργίας του Υγρού Αζώτου και Ηλίου



Σχήμα. 3.41 Συμβατικές γραμμές μεταφοράς (conventional lines)

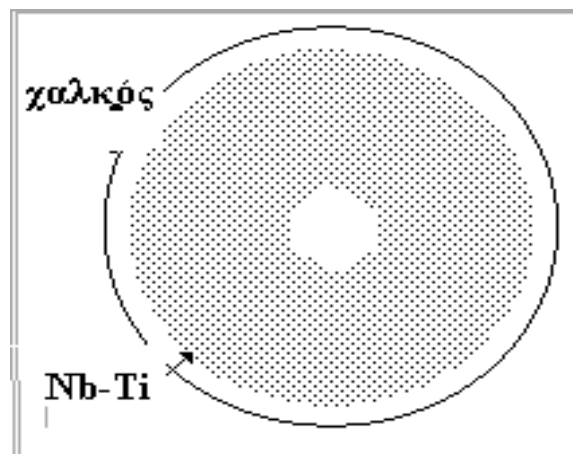
Η μεταφορά με τον τρόπο αυτό των μεγάλων εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας σε μια κλειστή και συνήθως υπόγεια, νέου τύπου, γραμμή μετάδοσης, θα μπορούσε να γίνει με μια συνεχή μετάδοση σε χαμηλή τάση (dc). Αντίθετα σήμερα επικρατούν οι μεγάλοι μετασχηματιστές και οι γραμμές μετάδοσης του εναλλασσόμενου ρεύματος (ac) υψηλής τάσης

(ac high voltage) στους πύργους στα συμβατικά δίκτυα όπως στο Δίκτυο της ΔΕΗ (Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού) στην Ελλάδα.

Όπου χρησιμοποιείται το πρότυπο των συμβατικών γραμμών μεταφοράς ρεύματος στις υψηλές τάσεις παντού χρησιμοποιούνται καλώδια με σταδιακή την μείωση της τάσης του ρεύματος λόγω των εξαιρετικών αποτελεσμάτων που προσφέρει η λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες [3.42], [3.43], [3.44], [3.45]. Οι αγωγοί που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές πρωτοτύπων είναι συνήθως νιόβιο-τιτάνιο (**Niobium-Titanium**), και απαιτείται οπωσδήποτε η υγρή ψύξη ηλίου. Τα πειράματα με τις εφαρμογές μεταφοράς ρεύματος με υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας (HTS) εστιάζουν στους υπεραγωγούς του τύπου **BSCCO** με την μορφή των ταινιών και **YBCO** με μορφές λεπτών ταινιών. Οι πυκνότητες ρεύματος στους αγωγούς αυτούς επάνω από 10.000 αμπέρ ανά τετραγωνικό εκατοστόμετρο για αυτήν την πρακτική εφαρμογή και φυσικά είναι ανώτερες των μέχρι τώρα πυκνοτήτων των συμβατικών καλωδίων. Αυτός είναι βέβαια και ο λόγος που τα καλώδια των υπεραγωγών υπερτερούν των συμβατικών κάθε είδους φυσικά. Επιπλέον των άλλων τα πολυμερικά καλώδια τις τρεις τελευταίες δεκαετίες κερδίζουν έδαφος και επιβάλλονται [3.46], [3.47].



Σχήμα. 3.42 Υπεραγωγίμα καλώδια *diboride μαγνήσιου*  $MgB_2$ , όπως εμφανίζονται μετά από την αφαίρεση από το σωλήνα τανταλίου.



Σχήμα 3.43 Το *Niobium-titanium* είναι τύπου II (*Type-II*) υπεραγωγός με κρίσιμη θερμοκρασία των  $T_c=10^{\circ}K$  και μία κρίσιμη τιμή μαγνητικού πεδίου των  $B_c=15$  Tesla. Εξαιτίας των μηχανικών του ιδιοτήτων το υλικό αυτό είναι ένα υλικό ειδικό για τους υπεραγωγίμους μαγνήτες (*superconducting magnets*)

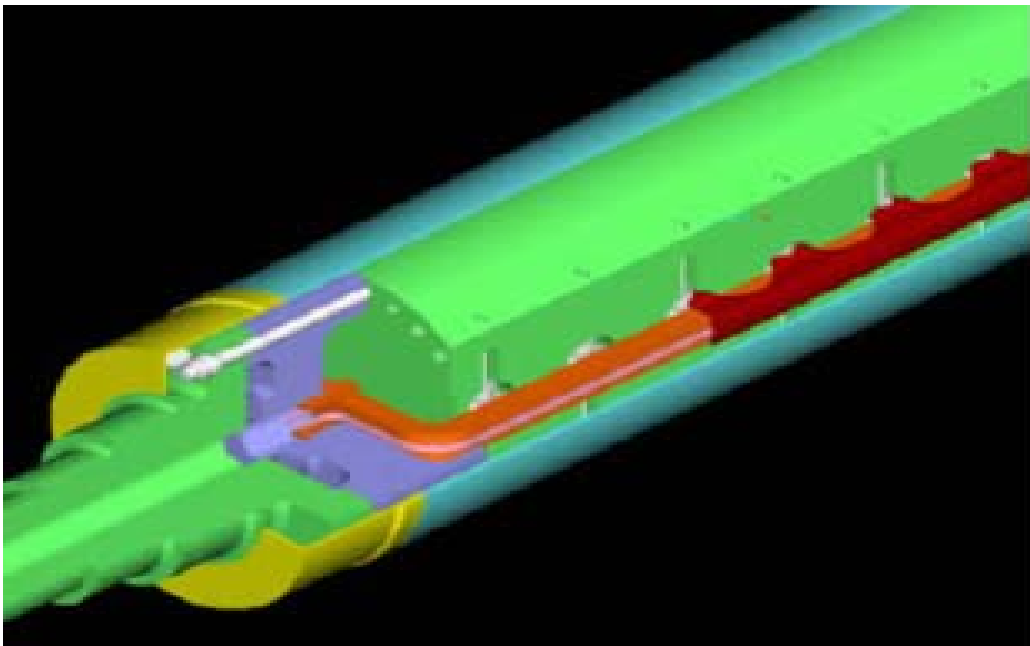
Συμπερασματικά τα πλεονεκτήματα των Υπεραγώγιμων καλωδίων στην μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα εξής:

- 1) Μεταφέρουν ηλεκτρισμό με λίγη ή καθόλου αντίσταση,  $R=0$  [3.48], [3.49].
- 2) Μεταφέρουν την ηλεκτρική ενέργεια με σχεδόν καθόλου απώλειες,  $W \rightarrow 0$  [3.50], [3.51].
- 3) Μπορούν να μεταφέρουν πολύ περισσότερα ποσά ενέργειας από τα συμβατικά καλώδια ιδίου μεγέθους (διαμετρήματος)  $W_{super} > W_{conv}$  ( $W$  η ενέργεια) [3.52], [3.53].
- 4) Μπορούν να μεταφέρουν πολύ περισσότερα ποσά ενέργειας από τα συμβατικά καλώδια με λιγότερα έξοδα συντήρησης  $M_{super} < M_{conv}$  ( $M$ , είναι το ποσό που απαιτείται) [3.54], [3.55], [3.56], [3.57].

### 3.6 Υπεραγώγιμες γεννήτριες, Superconducting generators.

Η απόδοση των γεννητριών με υπεραγώγιμους μαγνήτες, αυξάνεται σε σχέση πάντοτε με τις κλασσικές γεννήτριες και την απόδοσή τους [3.58]. Έτσι οι υπεραγώγιμες γεννήτριες (superconducting generators) έχουν απόδοση κοντά στο 99% έως και 99,5% ενώ οι συμβατικές περίπου στο 40 έως 45% [3.59]. Χρησιμοποιούνται οι γεννήτριες στις μεγάλες γεννήτριες λόγω κόστους και ειδικότερα σήμερα κατασκευάζονται μικρές υπεραγώγιμες γεννήτριες με ισχύ μικρότερη των 100MW, οι οποίες από άποψη κόστους είναι ανταγωνιστικές των συμβατικών [3.60].

Το μέγεθος που καταλαμβάνουν συνολικά οι υπεραγώγιμες γεννήτριες είναι εξαιρετικά μικρότερο και κάτω από το μισό του μεγέθους των συμβατικών γεννητριών [3.61]. Άς δούμε όμως αναλυτικότερα κάθε έναν από τους παρακάτω παράγοντες των HTS γεννητριών (Υψηλής θερμοκρασίας υπεραγώγιμες) [3.62]:



Σχήμα 3.44 100MVA HTS Generator, DOE HTS Wire Workshop, 19 Ιανουαρίου 2005, Ge Global Research, Kathleen Amm, Εισήγηση στο Συνέδριο της DOE (Department of Energy, USA)

- Γενικά χαρακτηριστικά στοιχεία;
- Τι είναι γεννήτριες;

- Πού και πώς οι γεννήτριες HTS χρησιμοποιούνται;
- Ποια είναι η δυνατότητα αγοράς;
- Ποια είναι τα οφέλη HTS των γεννητριών;
- Ποια είναι τα πλεονεκτήματα των γεννητριών HTS;
- Ποια είναι τα κέρδη αποδοτικότητας;
- Ποια είναι τα βάρη και οι όγκοι των;
- Ποια είναι το όφελος των συστημάτων γεννητριών HTS;

Γενικά χαρακτηριστικά στοιχεία;

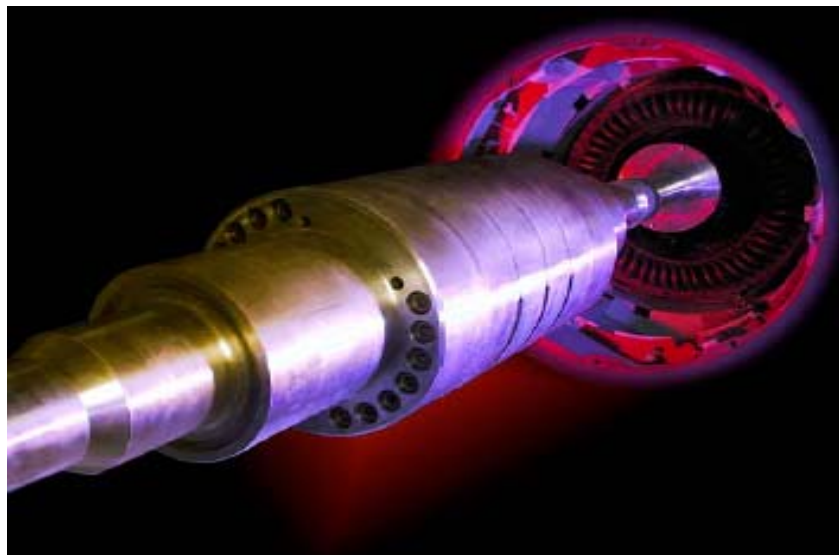
Χρησιμοποιώντας την υψηλής θερμοκρασίας τεχνολογία υπεραγωγών (HTS), οι γεννήτριες μπορούν να παρέχουν γρήγορα, υποστήριξη σε ανάδραση ισχύος [3.63]. Οι HTS γεννήτριες βοηθούν να κρατήσουν το πλέγμα ισχύος ομαλά παρά τα νέα σχέδια διαχείρισης της ηλεκτρικής ισχύος που παρουσιάζονται επάνω από την άρση των ελέγχων της ηλεκτρικής παραγωγής σε όλο τον κόσμο.

Τι είναι γεννήτριες HTS;

Μια γεννήτρια μετατρέπει την περιστροφική μηχανική ενέργεια εισαγωγής, όπως αυτή εισαγάγεται από έναν στρόβιλο υδροηλεκτρικού ή άνθρακα ή πετρελαίου ή πυρηνικού με αποτέλεσμα την κίνηση ατμού ή αερίου, και την τελική μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια [3.64]. Αυτό πραγματοποιείται με την περιστροφή ενός ρότορα ο οποίος παράγει τάση σε στον στάτορα σε στατικούς αγωγούς. Το πεδίο της γεννήτριας μπορεί να παραχθεί με περιελίξεις από χαλκό ή από μόνιμους μαγνήτες αν και αυτό ποικίλει ανάλογα με το είδος της μηχανής που παράγει το ρεύμα [3.65], [3.66], [3.67], [3.68], [3.69], [3.70].

Πού και πώς οι γεννήτριες HTS χρησιμοποιούνται;

Αρχικά μπορούν να εφαρμοστούν σε κράτη που έχουν ήδη ηλεκτρικού ρεύματος τεχνολογία όπου η εφαρμογή των γεννητριών HTS θα αποτελεί απλά μία αναβάθμιση του τρόπου διαχείρισης. Αντίθετα σε νέα έθνη ή αναπτυσσόμενα κράτη θα μπορούσε να αρχίσει από την αρχή η συγκεκριμένη τεχνολογία και να βάλει σε νέα δεδομένα την τεχνολογία του ρεύματος και οτιδήποτε σχετικά με εφαρμογές γύρω από αυτήν, όπως πχ πειραματικές τεχνολογίες διαχείρισης ή άλλες εφαρμογές της.



*Σχήμα 3.45 Πρωτότυπη γεννήτρια HTS, στο 1.5MVA (GE Global Research Center)*

Ποια είναι η δυνατότητα αγοράς (σε ένα τόσο νέο και φυσικά ακριβό προϊόν);

Οι γεννήτριες αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη, καθιερωμένη αλλά και λόγω των εφαρμογών της παγκόσμια αγορά όχι μόνο της καθημερινότητας αλλά και της κοινωνικής και οικονομικής

εξέλιξης αφού είναι συνώνυμο το ηλεκτρικό ρεύμα με την εξέλιξη [3.71], [3.72], [3.73], [3.74], [3.75], [3.76].

Οι μελέτες που δείχνουν αύξηση της ζήτησης αγοράς γεννητριών όχι μόνο από τα προοδευμένα κράτη αλλά κυρίως από τις αναπτυσσόμενες και από τις υποανάπτυκτες, προβλέπουν ότι περισσότερο από 1000GW των γεννητριών νέας γενεάς θα απαιτηθούν στα επόμενα 10 έτη, και από το ποσό αυτό μόνο τα 200GW στις ΗΠΑ, δηλ μόνο το 1/5 ή το 25%. Η πρωτοβουλία συνεργασίας της EPRI/USA (Electric Power Research Institute των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής-USA- δηλ το Ερευνητικό Ίδρυμα Ηλεκτρικής Ισχύος της USA) υπολογίζει ότι η παγκόσμια αγορά γεννητριών την επόμενη δεκαετία θα είναι της τάξης των 30\$ δισεκατομμυρίων. [3.77], [3.78],[ 3.79],[ 3.80], [3.81], [3.82].

Υπάρχουν άραγε συγκεκριμένα και αν ναι ποια είναι τα οφέλη των γεννητριών HTS:

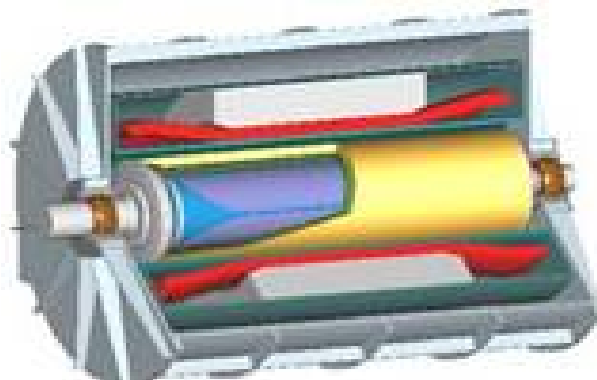
Τα οφέλη των γεννητριών HTS είναι πάρα πολλά και κατά σειρά σπουδαιότητας είναι:

- 1) Αποδοτικότητα μηχανών γεννητριών HTS τελικής τιμής 0 πέρα από 99% με ανώτατο όριο το  $(99.5+\chi)\% < 100\%$  (ο παράγοντας  $\chi$  είναι το ποσοστό αύξησης που σημειώνεται σε νέου τύπου υλικά υπεραγώγιμα HTS με  $0.0 < \chi < 0.5$ ).
- 2) μειώνοντας τις απώλειες κατά τουλάχιστον τις συμβατικές γεννήτριες 50% .
- 3) Προσφερόμενη Ενέργεια αυξημένη κατά  $(25+X)\%$ , το X είναι το ποσοστό αύξησης πάνω από το ήδη γνωστό και καταγεγραμμένο 25%.
- 4) αποταμίευση κατά  $(25+X)\%$ , το X είναι το ποσοστό αύξησης πάνω από το ήδη γνωστό και καταγεγραμμένο 25%.
- 5) Μειωμένη ρύπανση ανά μονάδα της ενέργειας που παράγεται.
- 6) Χαμηλότερες δαπάνες κύκλου της γεννήτριας για αντικατάσταση και λειτουργία.
- 7) Ενισχυμένη σταθερότητα πλέγματος της
- 8) Μειωμένο κύριο κόστος αφού είναι βασικό στοιχείο οικονομίας και συνολικής ζωής της πριν την ανάγκη αντικατάστασης.
- 9) Μειωμένες δαπάνες εγκαταστάσεων σε σχέση με τις συμβατικές.

Ποια είναι τα κέρδη αποδοτικότητας:

Οι συμβατικές γεννήτριες χάνουν απόδοση από την ωφέλιμη ισχύ τους λόγω των υλικών που χρησιμοποιούν ενώ με τη χρησιμοποίηση του υπεραγώγιμου καλωδίου, αυτές οι απώλειες

## HTS Utility Generators



Σχήμα 3.45 Γεννήτρια HTS υπεραγωγών

μπορούν να αποβληθούν ουσιαστικά. Οι γεννήτριες HTS, παράγουν την ηλεκτρική ενέργεια με τις χαμηλότερες απώλειες από τα συμβατικές αντίστοιχες για τα αντίστοιχα Watts των. Μια υπεραγώγιμη γεννήτρια 1.000 MW=1GW, χαρακτηριστικό μέγεθος στις μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, θα μπορούσε να αποσβέσει τουλάχιστον €4 εκατομμύρια το χρόνο λόγω απωλειών. Η παγκόσμια απαίτηση για την επιπλέον ηλεκτρική παραγωγή είναι συνεχώς

αυξανόμενη ως φυσικό επακόλουθο της ανάπτυξης και της ζήτησης των εφαρμογών της ηλεκτρικής ενέργειας [3.83], [3.84]. Ενεργειακά κέντρα πληροφόρησης προβλέπουν ότι ο κόσμος θα απαιτήσει 1GW επιπλέον ηλεκτρική ισχύ την επόμενη δεκαετία και απρόβλεπτο αριθμό GW την μεθεπόμενη [3.85].

Βάρος και Όγκος της γεννήτριας HTS; Μια HTS γεννήτρια θα είναι ίση με το 1/3 του συνολικού όγκου μιας συμβατικής γεννήτριας. [3.86], [3.87], [3.88].

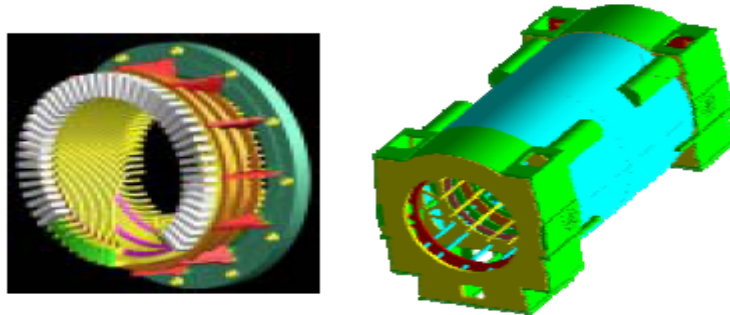
Παραδείγματος χάριν, σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας όπου η επέκταση από την ισχύουσα πραγματικότητα είναι δύσκολη η λύση των υπεραγωγίων γεννητριών θα μπορούσε να αυξήσει την παραγωγική ικανότητα χωρίς χρησιμοποίηση επιπλέον χώρων [3.89], [3.90].

Οι HTS γεννήτριες είναι συνολικά και σε σχέση με τις συμβατικές σε όγκο-βάρος αντίστοιχα μικρότερες-ελαφρύτερες και χρησιμοποιούν στην κατασκευή, στην ναυτιλία, και στην εγκατάσταση γενικότερα απλοποιημένες διαδικασίες και λιγότερο δαπανηρή [3.91].

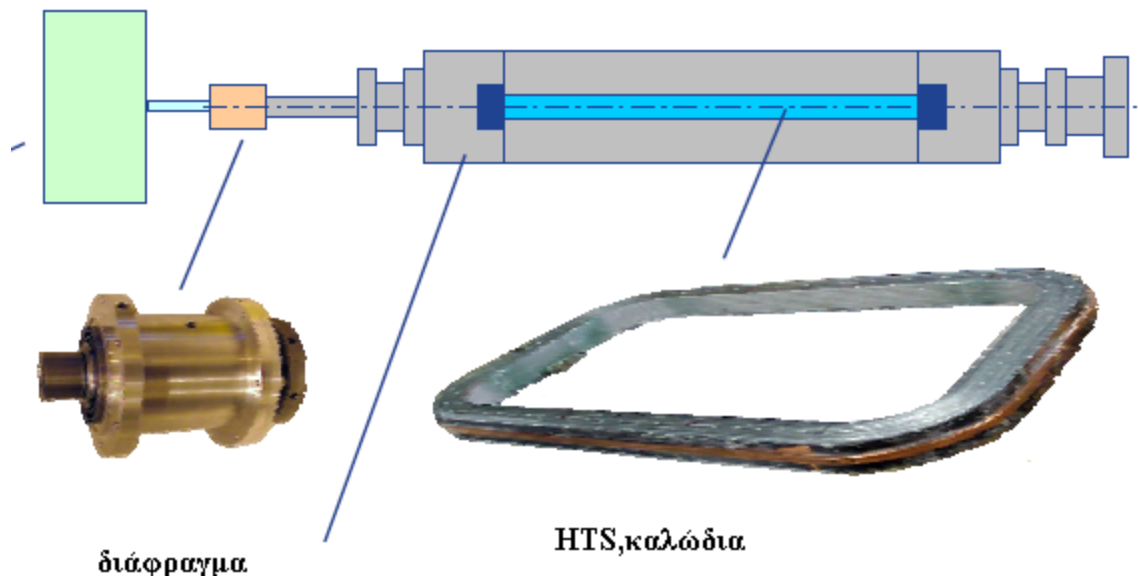
Ποια είναι τα Οφέλη και οι συγκρίσεις των δύο συστημάτων;

Όφελος των HTS γεννητριών από την σύγκριση των δύο συστημάτων είναι:

- 1) Η μείωση των απωλειών της άεργης αντίστασης ή απλά των απωλειών λόγω αντίστασης των καλωδίων χαλκού που χρησιμοποιούνται και στην παραγωγή του ρεύματος λόγω υλικών [3.92].
- 2) Ότι η HTS γεννήτρια επιτρέπει τη διόρθωση παράγοντα ισχύος χωρίς προσθήκη των σύγχρονων αντιδραστήρων ή των πυκνωτών στο σύστημα ισχύος [3.93].



Σχήμα 3.46 Γεννήτρια HTS υπεραγωγών και τμήματά της.



Σχήμα 3.47 Διάφραγμα, καλώδια υπεραγωγία και διάταξη της Γεννήτριας HTS υπεραγωγών.





### 3.6 Περιοριστές ρεύματος, Fault-current limiters (FCL)

Στα ηλεκτρικά κυκλώματα κλασσικό φαινόμενο, είναι η δημιουργία μεγάλων διακυμάνσεων στην τιμή του ρεύματος που οφείλεται σε σειρά λόγων όπως υπερφορτίσεις, κακή λειτουργία του γενικού εθνικού ή τοπικού δικτύου ή ακόμα και σε βραχυκυκλώματα. Οι διακυμάνσεις αυτές μπορεί να οδηγήσουν είτε σε καταστροφή στοιχείων των κυκλωμάτων, είτε σε ηλεκτροπληξίες ή ακόμα και σε δημιουργία πυρκαγιάς αν δεν προλάβουμε έγκαιρα και έτσι για την προστασία των ηλεκτρικών συστημάτων από απρόβλεπτες υπερεντάσεις χρησιμοποιούνται διάφορες διατάξεις.

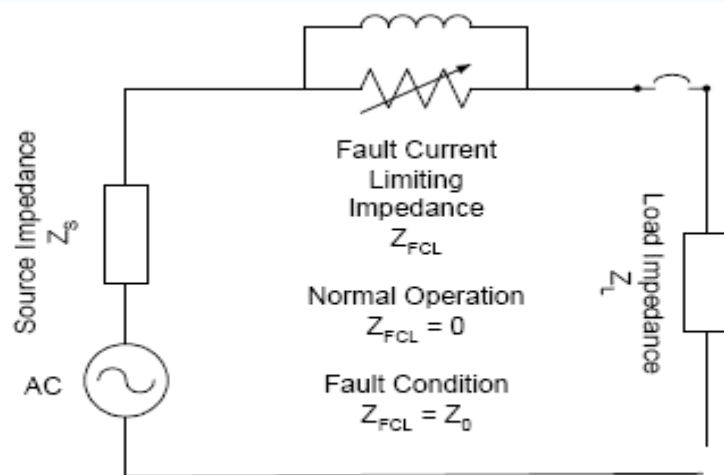


Σχήμα 4.48 Ασφάλειες κοινές και περιοριστές ρεύματος κλασσικοί στα ηλεκτρικά κυκλώματα.

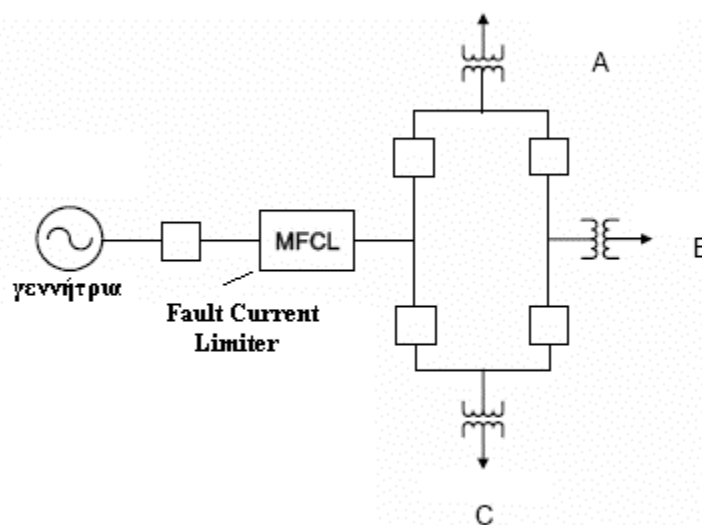


Σχήμα 3.49 BSCCO είναι η κατηγορία υλικών των high-temperature superconductors (HTS),

Η λειτουργία των διατάξεων που αποτελούν οι περιοριστές είτε κοινοί, είτε ηλεκτρονικοί, αποτελείται μόνο από την άμεση διακοπή του ρεύματος στο κύκλωμα σε κάθε περίπτωση που η ένταση του ξεπεράσει καθορισμένη τιμή. Οι πιο κοινές από τις διατάξεις αυτές είναι φαίνονται στο σχήμα 3.48. Νέου τύπου τέτοιες συσκευές είναι οι **Περιοριστές σφάλματος-ρεύματος, Fault-current limiters (FCL)** και είναι πολύ σοβαρές εφαρμογές των Υπεραγωγών HTS, είτε για μεσαία ρεύματα είτε για πολύ υψηλά ρεύματα και τάσεις, που λειτουργούν στους 77K, σε συνθήκες κρυογενείς, στην θερμοκρασία υγροποίησης του αζώτου. Η απαίτηση να μειωθεί το σφάλμα σε ένα κλάσμα της τιμής της κορυφής συμβαίνει σε χρόνο ενός κύκλου (1/60 sec). Πειραματικές τιμές από εφαρμογές των FCL είναι πχ με τάση τιμής  $V=2.4 \text{ kV}$



Σχήμα 3.50 Διάταξη στην οποία συνδεσμοποιείται το FCL και συνθήκη



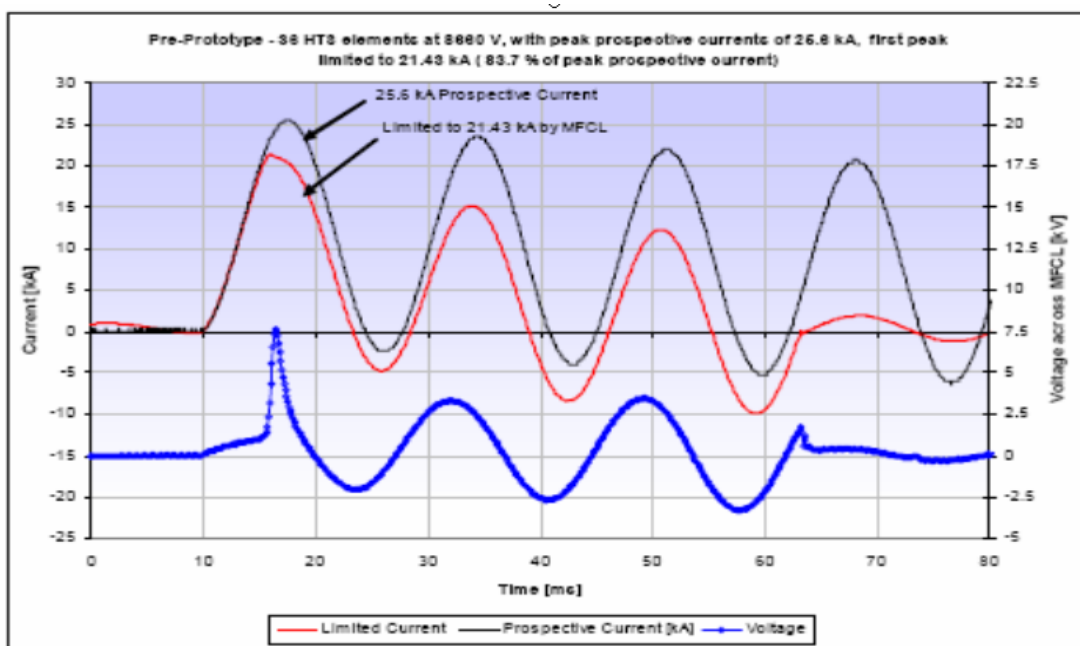
Σχήμα 3.51 Διάταξη στην οποία συνδεσμοποιείται το FCL για την υποστήριξη του κυκλώματος που έπεται.

που μεταφέρει ρεύμα έντασης  $I = 2.200\text{Amperes}$  και συνολική ισχύ  $P = 2.4\text{KV} \cdot 2.200\text{A} = 5280\text{KVA} \approx 6\text{MVA}$  ή συνολική ισχύ  $P = 6\text{MWatt}$ . Να σημειωθεί ότι το FCL που χρησιμοποιούμε είναι Υπεραγωγός τύπου II και το **BSCCO** είναι η κατηγορία υλικών των high-temperature superconductors (HTS), με τον γενικό τύπο  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$ . Ειδικότερα το **BSCCO-2212** έχει χημικό τύπο,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  και κρίσιμη θερμοκρασία των  $T_c = 95\text{K}$  και το **BSCCO-2223** με χημικό τύπο,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  έχει  $T_c = 107\text{K}$ .



Μονόε μίας φάσης για R & D τείος

Σχήμα 3.52 Διάταξη για τέστ R & D



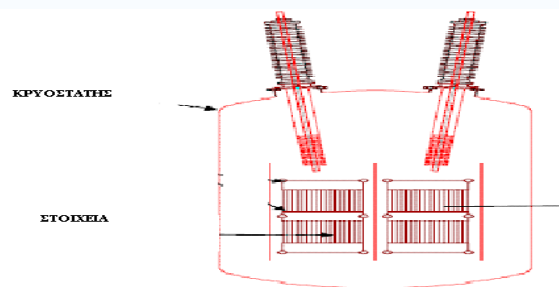
Σχήμα 3.53 Ρεύμα και περιορισμένο ρεύμα (limited) με το MFCL στα 25,5 και 21.3KA αντίστοιχα.

Οι Περιοριστές σφάλματος-ρεύματος, Fault-current limiters (FCL) που χρησιμοποιούν τους υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγούς HTS, προσφέρουν λύση στον έλεγχο των προβλημάτων από υπερφορτώσεις της τάσης:

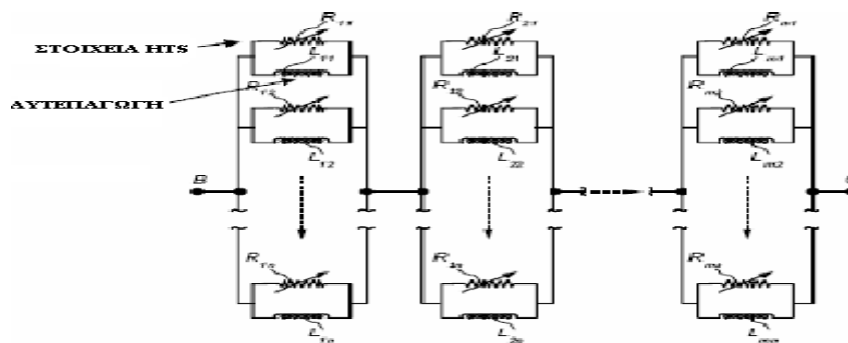
- 1) στα δίκτυα διανομής,
- 2) στα δίκτυα μετάδοσης
- 3) σε εφαρμογές διαχείρισης τάσης και

4) σε συστήματα γεννητριών στο σπίτι (in house generation systems), ανεξάρτητα των λόγων που την προκαλούν.

Οι FCL αντίθετα από τους αντιδραστήρες ή τους μετασχηματιστές υψηλής-σύνθετης αντίστασης, περιορίζουν τα ρεύματα κακής λειτουργίας χωρίς φυσικά την ταυτόχρονη προσθήκη επιπλέον σύνθετης αντίστασης στο κύκλωμα στη διάρκεια της κανονικής λειτουργίας των. Βέβαια η ανάπτυξη των **υπεραγωγίων Περιοριστών σφάλματος-ρεύματος, Fault-current limiters, FCL** ακολουθείται από διάφορους ηλεκτρικούς κατασκευαστές σε όλο τον κόσμο, και ο νέας γενιάς τέτοιου είδους εμπορικός εξοπλισμός θα είναι διαθέσιμος στην επόμενη δεκαετία.



Σχήμα 4.54 Κρυοστάτης σε μετασχηματιστή



Σχήμα 3.55 Στοιχεία HTS σε διάταξη RL δικτυωμάτων

Οι σχεδιαστές συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας αντιμετωπίζουν συχνά προβλήματα υπερφόρτωσης ρεύματος όταν επεκτείνονται οι υπάρχουσες δομές του δικτύου.

Πώς λύνεται αυτή η υπερφόρτωση; Συχνά με την τοποθέτηση ολοένα και μεγαλύτερων μετασχηματιστών οι οποίοι όμως οδηγούν σε πιο πιθανά επίπεδα σφάλματος, αφού αύξηση ισχύος σημαίνει και αύξηση δυσκολίας ελέγχου των σφαλμάτων που στατιστικά θα σημειωθούν.

Εναλλακτικά, η υπάρχουσα δομή του δικτύου (παροχής κεντρικής ηλεκτρικής ενέργειας όπως πχ της ΔΕΗ) μπορεί και να σπάσει και να εξυπηρετηθεί από δύο, τρεις ή περισσότερους μικρότερους μετασχηματιστές. Είναι η εφαρμογή της αρχής διατήρησης του φορτίου ή της ισχύος στην πράξη αφού δεν αλλάζει τίποτα στο ενεργειακό ισοζύγιο:

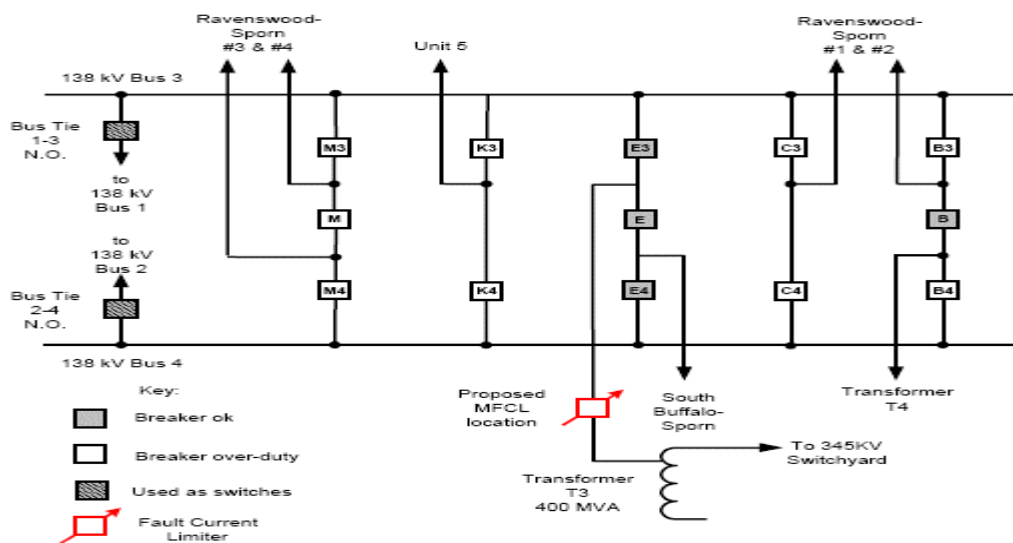
$$P_0 = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

$P_0$ , η παρεχόμενη ισχύς και οι  $P_1, P_2, \dots, P_n$  οι ισχύς των μικρότερων μετασχηματιστών.

Μια άλλη εναλλακτική λύση είναι χρήση ενός ενιαίου, μεγάλου, μετασχηματιστή υψηλής-σύνθετης αντίστασης και ταυτόχρονα υπεύθυνου για όλο το δίκτυο.

Η κλασική αυτή κατάσταση μεταξύ του ελέγχου ελαττωμάτων, της ικανότητας του συστήματος, και της ακαμψίας συστημάτων έχει εμμείνει για δεκαετίες και οδηγεί στην ανάγκη αναθεώρησης του συνολικού προβλήματος όπως:

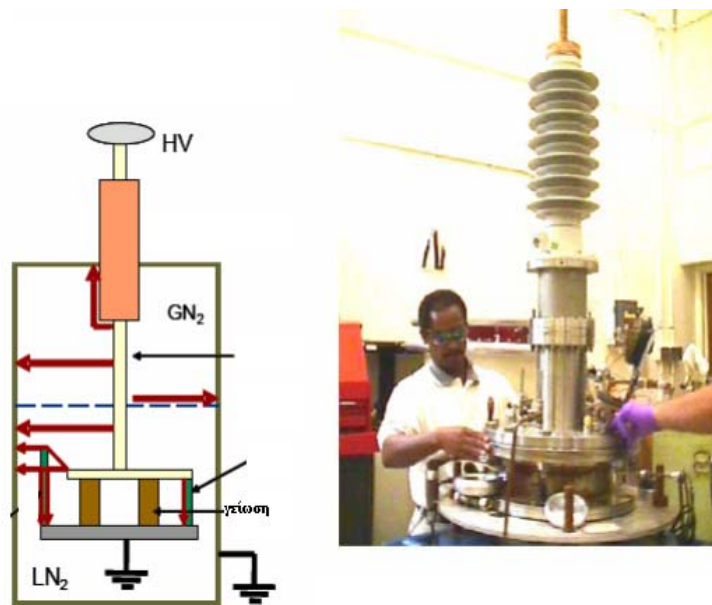
- σε μερικές περιοχές, όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, πρόσθετη παραγωγή από τις γεννήτριες (cogenerators) και τους ανεξάρτητους παραγωγούς ισχύος (IPPs) αυξάνει την πιθανότητα σφάλματος στο σύστημα
- ο παλαιότερος αλλά ακόμα λειτουργικός εξοπλισμός γίνεται βαθμιαία υποτιμημένος μέσω της αύξησης συστημάτων, ενώ εξοπλισμός, όπως οι μετασχηματιστές στους υπόγειους θαλάμους ή τα καλώδια, μπορεί να είναι πολύ ακριβός για να αντικατασταθεί.



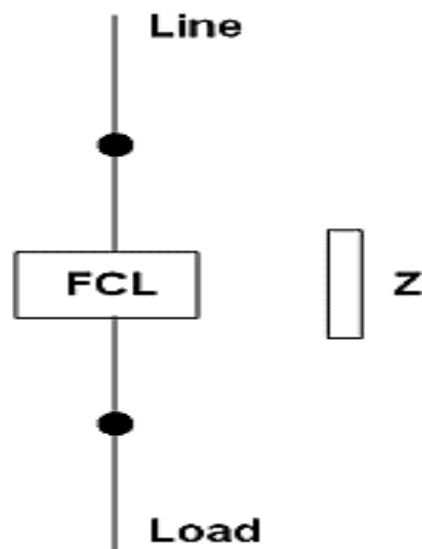
Σχήμα 3.56 FCL σε δικτύωμα υψηλής ισχύος εν λειτουργία



Σχήμα 3.57 FCL σε μορφή συνδέσεων στο δίκτυο ηλεκτρικής τάσης



Σχήμα 3.58 FCL σε δικτύωμα υψηλής ισχύος σε πείραμα μετρήσεων



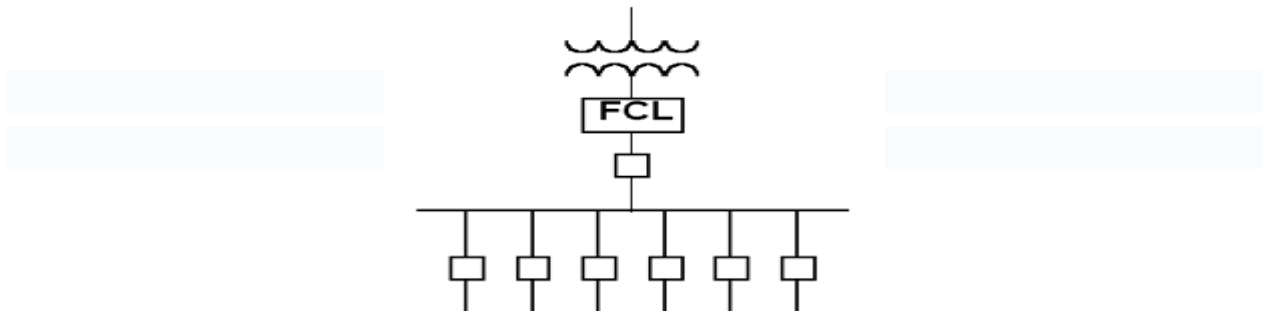
Σχήμα 3.59 FCL σε σύνδεση σειράς σε Ηλεκτρικό Δίκτυο

• οι πελάτες ζητούν παράλληλες υπηρεσίες που ενισχύουν την αξιοπιστία του ανεφοδιασμού τους αλλά αυξάνουν την πιθανότητα σφαλμάτων

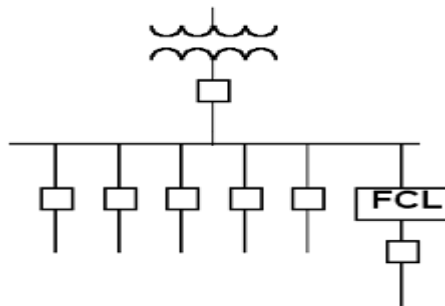
Η σύνδεση σειράς σε Ηλεκτρικό Δίκτυο, δημιουργεί ρεύμα διαφυγής με το υπεραγώγιμο πηνίο HTS, κατά την διάρκεια του σφάλματος και ο υπεραγωγός είναι αυτό που απορора την τιμή του σφάλματος του ρεύματος έως και 2 ή 3 φορές πάνω από το κρίσιμο ρεύμα σφάλματος της υπάρχουσας δομής. Η βελτιστοποίηση που προσφέρει κατά τον τρόπο αυτό είναι 300% αρτιότερη της συνηθισμένης [3.94]

Η προστασία που προσφέρει το **FCL** είτε κεντρικά είτε σε εσωτερικά μέρη του δικτύου φαίνονται στα σχήματα **3.60** και **3.61** ενώ επιπλέον στο **3.62** φαίνεται και η δυνατότητα της προστασίας μεταξύ δύο ευρείων δικτύων πχ δύο εργοστασίων ή δύο περιοχών υψηλής κατανάλωσης ή παραγωγής σε ηλεκτρική ενέργεια ή κατανάλωσης αντίστοιχα.

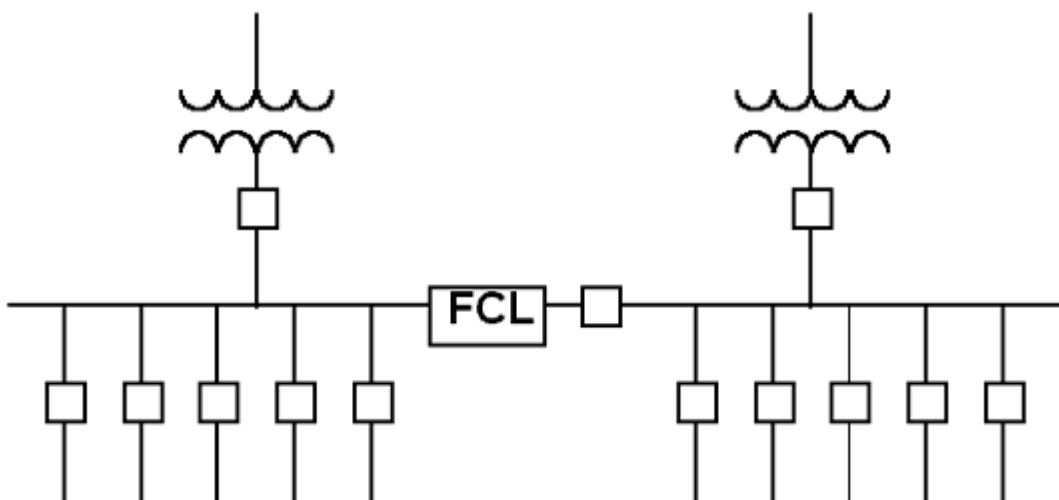
Το ρεύμα που κατά τον τρόπο αυτό να περιοριστεί είναι μεγαλύτερο από 1000 A, δηλ  $I_L > 1000$  A. Έτσι όμως η λειτουργία του **FCL**, ουσιαστικά προσομοιάζει με την λειτουργία ενός μετασχηματιστή, (transformer) ο οποίος παραδοσιακά χρησιμοποιείται στην αντίστοιχη θέση υπερφόρτωσης του δικτύου.



*Σχήμα 3.60 FCL σε σύνδεση Βασικής Θέσης προστατεύοντας το εσωτερικό Ηλεκτρικό Λίκτιο*

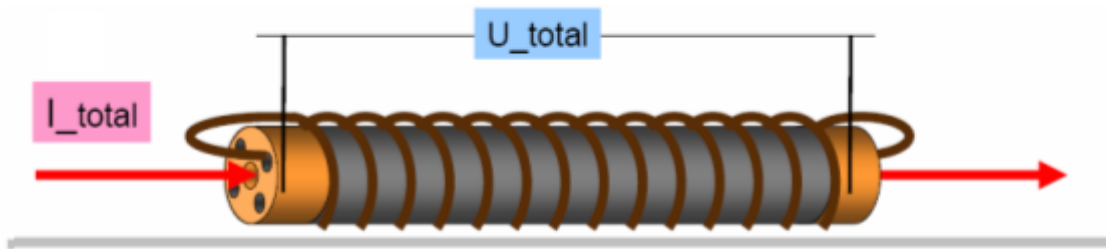


*Σχήμα 3.61 FCL σε σύνδεση προστασίας ενός εσωτερικού δικτύου του Ηλεκτρικού Λικτίου.*



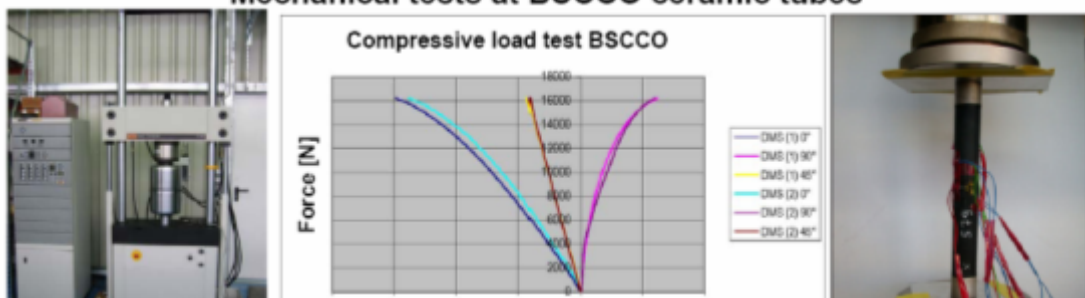
*Σχήμα 3.62 FCL σε σύνδεση προστασίας δύο <<δρόμων>> του Ηλεκτρικού Δικτύου.*

### HTS σωλήνας συνδεδεμένος παράλληλα,

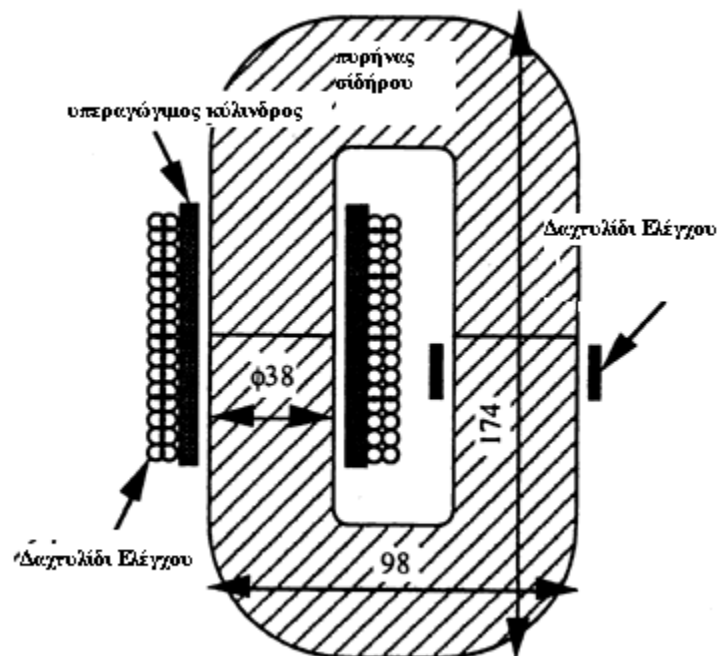


βελτιστοποίηση των παραμέτρων των υλικών

### Mechanical tests at BSCCO ceramic tubes



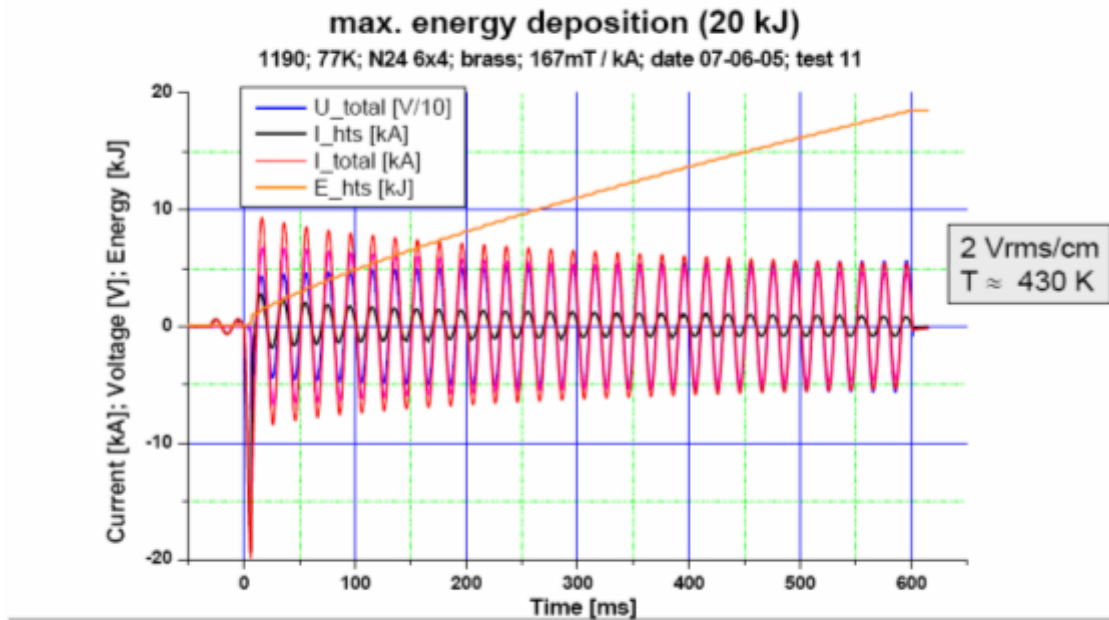
Σχήμα 3.63 Μηχανικά Τεστ σε κεραμικά BSCCO



Σχήμα 3.64 Σχηματικό Διάγραμμα του CRIEPI FCL(1995)(Ichikawa and Okanaki 1995)

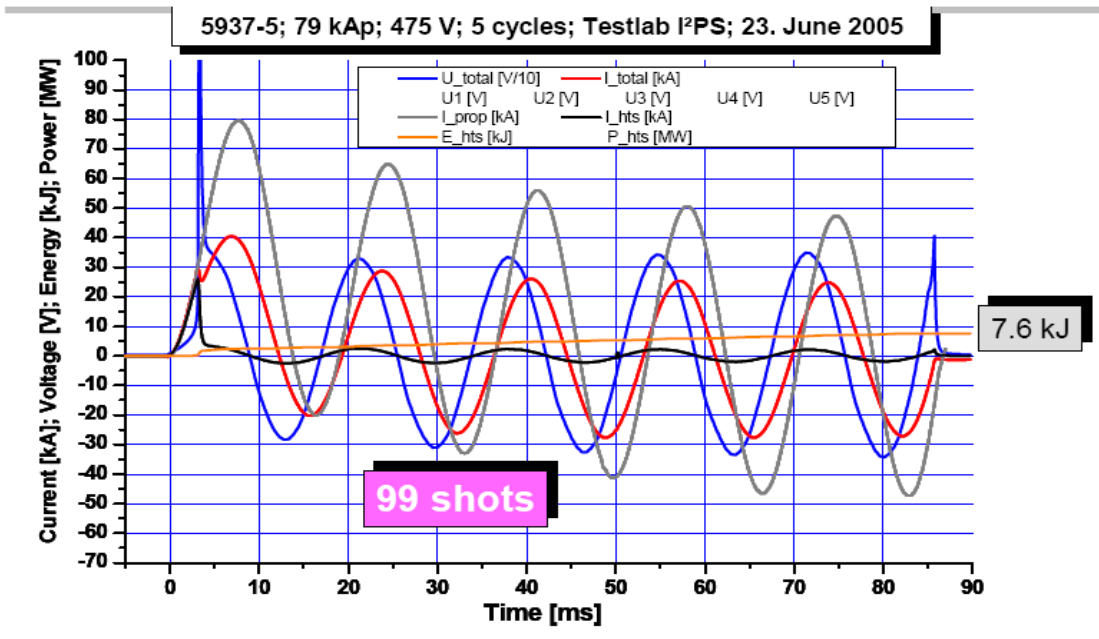


## Single Element Testing Up to High Energies

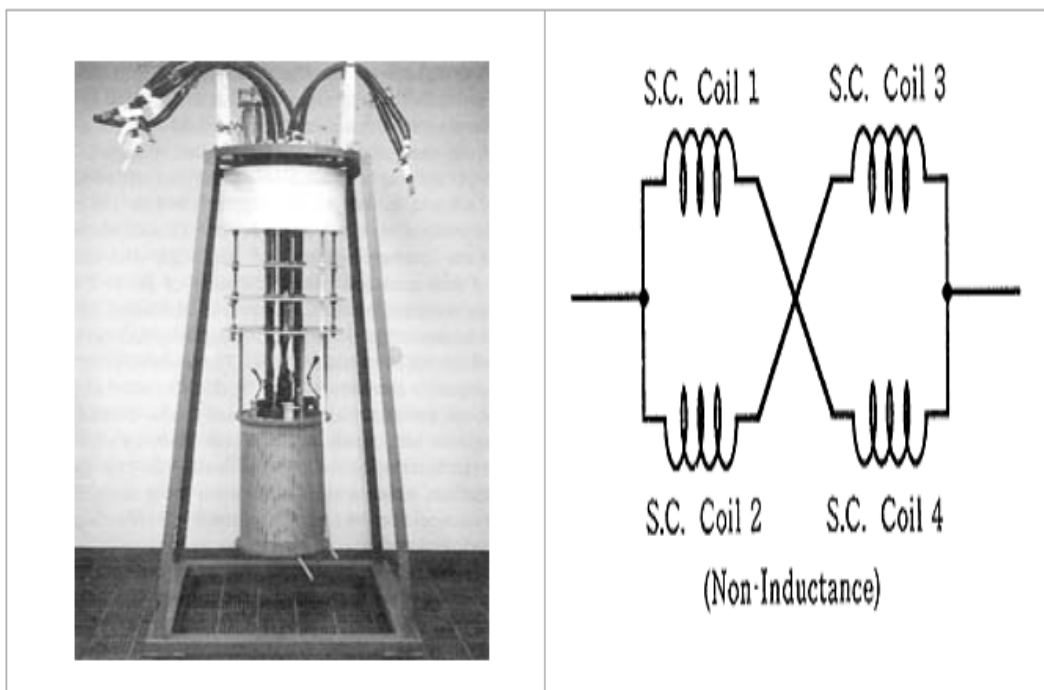


Σχήμα 3.65 Κρίσιμο Ρεύμα και μετρήσεις των HTS

## Element Testing – 5 in series, repetitive shots



Σχήμα 3.66 Μετρήσεις Ρεύματος I (HTS) υλικών



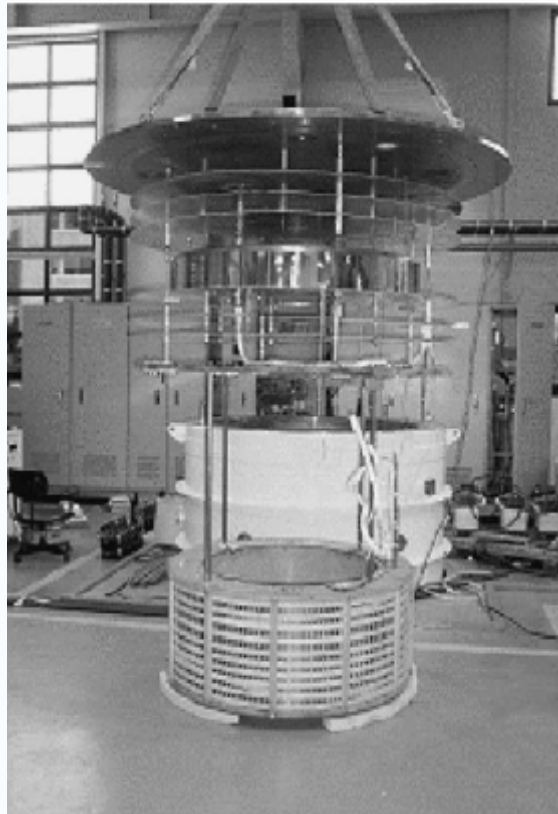
*Σχήμα 3.67 Εξωτερική όψη ενός 6.6 kV, 2.000, A-class, FCL, Fault current limiter. Το σωληνοειδές είναι 420 mm διαμέτρου και 640 mm σε μήκος (Nakade, 1994).*

### 3.7 Μονάδες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, SMES, Superconducting Magnetic Energy Storage Systems

Έχουν κατασκευαστεί μονάδες αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας γνωστές ως **SMES (Super conducting Magnetic Energy Storage)** που αποθηκεύουν περίπου 5000 MWh. Η απόδοση των μονάδων αυτών είναι 90-95%, σήμερα [3.95].

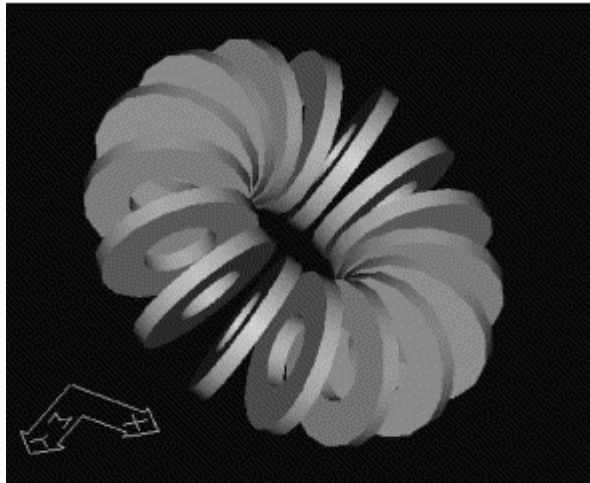
Εφαρμογή των υπεραγωγών είναι και η μεταφορά ενέργειας με την κατασκευή υπεραγωγίων καλωδίων από τις μονάδες παραγωγής στις πόλεις [3.96]. Τι είδους όμως ψυκτικό σύστημα θα απαιτούσε το σύστημα μεταφοράς για τους αγωγούς αυτούς; Είναι ένα εξαιρετικά μεγάλο σε κόστος όπως ήδη έχει υπολογιστεί και μελετηθεί κατά καιρούς με πρότυπα καλώδια και μελέτες για τα υπεραγωγία μαγνητικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης **SMES** αποθηκεύουν την ενέργεια στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τη ροή του άμεσου ρεύματος σε μια υπεραγωγία σπείρα που έχει ψυχθεί σε μία θερμοκρασία κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του Υπεραγωγού [3.97]. Ένα χαρακτηριστικό σύστημα **SMES**, περιλαμβάνει τρία μέρη:

- 1) την υπεραγωγία σπείρα
- 2) σύστημα ρύθμισης ισχύος και
- 3) κρυογενή ψυχόμενο ψυγείο [3.98].

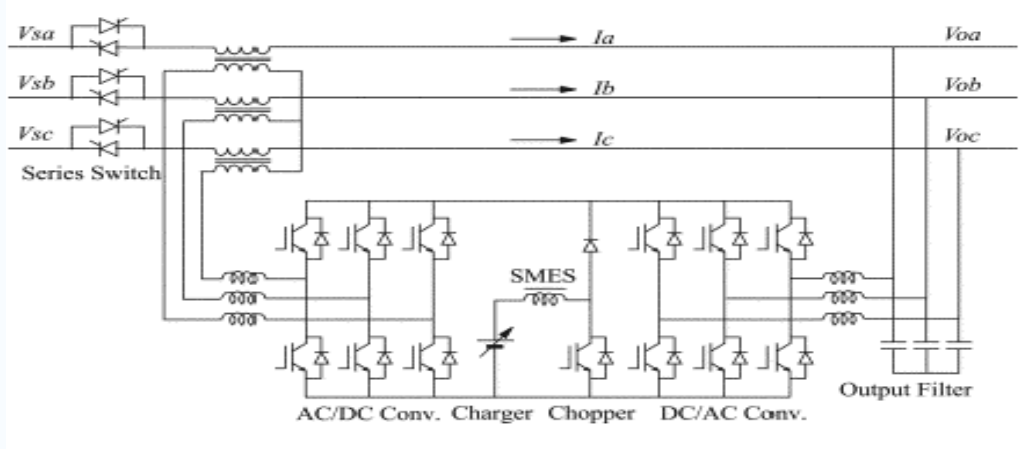


*Σχήμα 3.68 SMES Μαγνήτης, στα 750 KVA.*

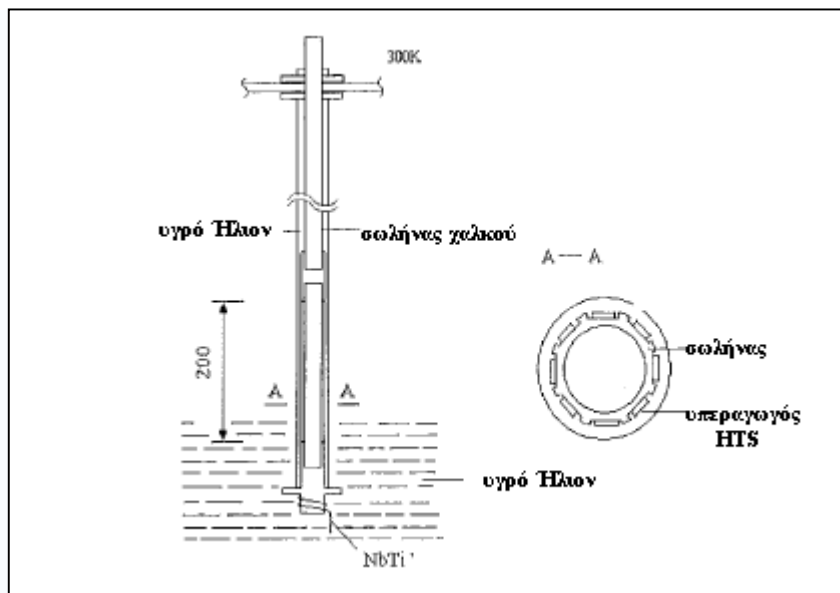
Μόλις φορτιστεί το υπεραγώγιμο σωληνοειδές, το ρεύμα δεν μηδενίζεται και η μαγνητική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί κατά τρόπο αόριστο. Η αποθηκευμένη ενέργεια μπορεί να απελευθερωθεί πίσω στο δίκτυο με την απόδοση της ενέργειας του σωληνοειδούς στο κύκλωμα (δηλ., διαδικασία όμοια με την εκφόρτιση στον πυκνωτή) [3.99]. Το σύστημα διατήρησης ισχύος, χρησιμοποιεί έναν αναστροφέα και ενισχυτή για να μετασχηματίσει το εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) σε συνεχή (DC) ή να μετατρέψει το DC πίσω σε AC ρεύμα. Ο μετατροπέας και ενισχυτής έχει απώλειες 2 ως 3% [3.100].



Σχήμα 3.69 HTS Υπεραγωγίμο ,SMES Σωληνοειδές

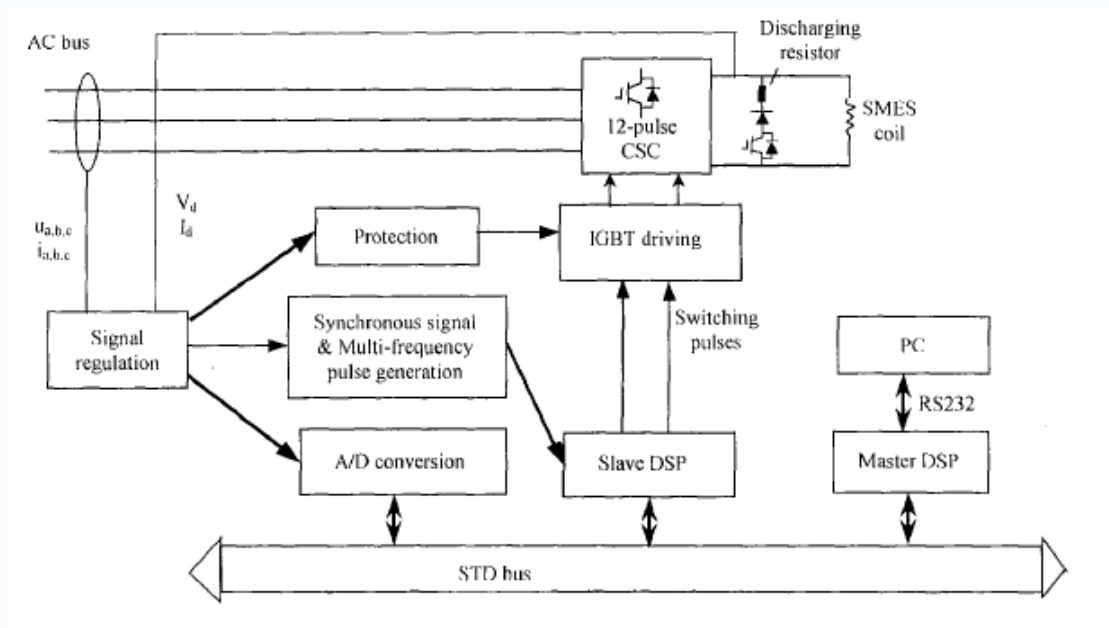


Σχήμα 3.70 Τοπολογία του κυκλώματος ισχύος ,SMES

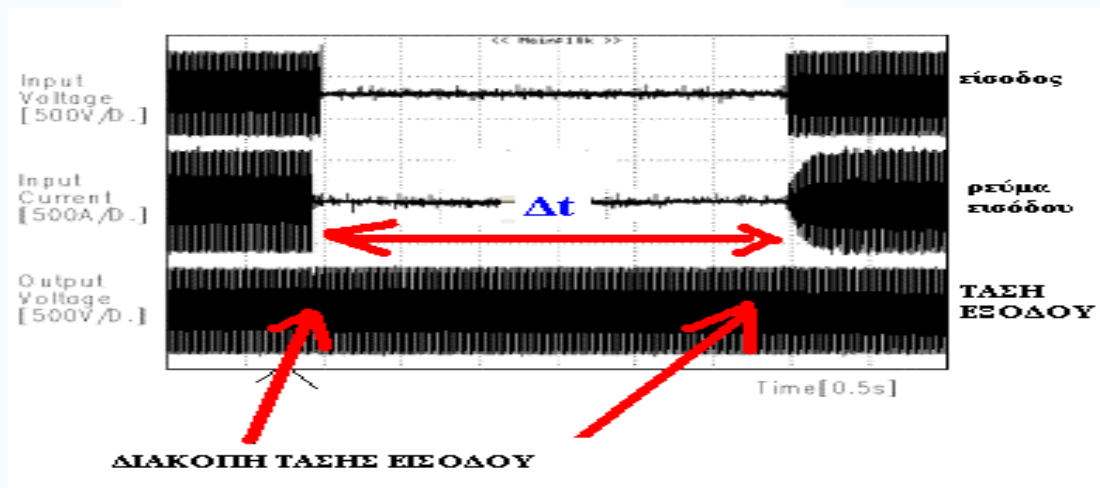


Σχήμα 3.71 Διάταξη HTS σωληνοειδούς και Υγρού Ηλίου (He)

Οι απώλειες των SMES συγκρινόμενες με άλλες μεθόδους αποταμίευσης ενέργειας έχουν το μικρότερο ποσοστό απωλειών [3.101]. Τα συστήματα των SMES συνήθως βελτιώνουν και την



Σχήμα 3.72 Διάταξη Ελέγχου του SMES

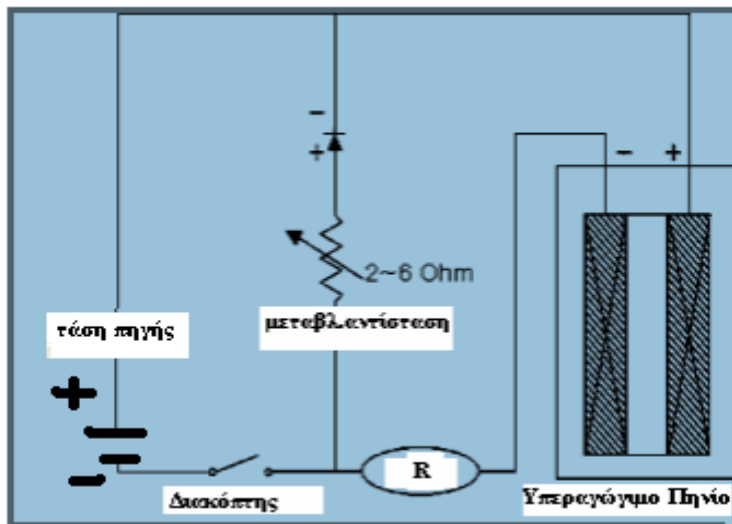


Σχήμα 3.73 Κυματομορφές εισόδου-εξόδου κατά την διάρκεια σύντομης διακοπής ρεύματος σε διάταξη SMES

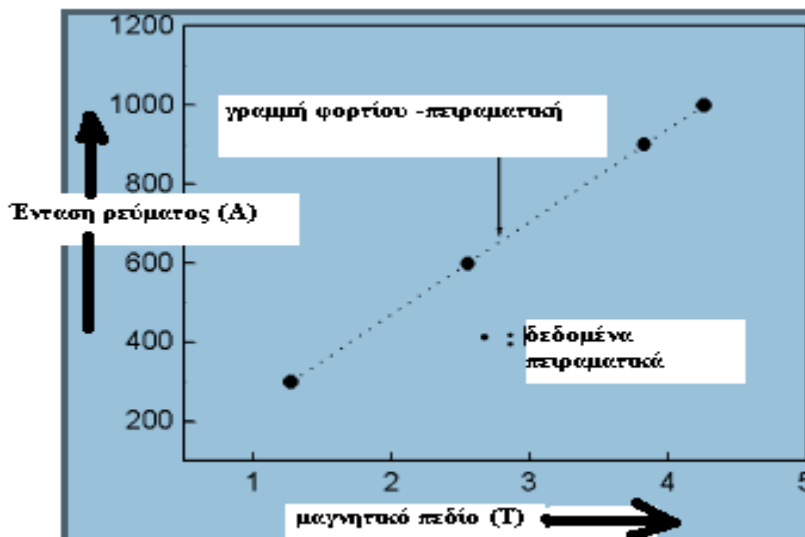
ποιότητα του ηλεκτρικού ρεύματος από άποψη ισχύος, ενώ η αποδοτικότητα τους είναι μεγαλύτερη από 95% [3.102]. Λόγω των σε υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων και του υψηλού κόστους των υπεραγωγίων καλωδίων σήμερα οι SMES χρησιμοποιούνται για ενεργειακή αποθήκευση σύντομης όμως χρονικής διάρκειας [3.103], [3.104], [3.105], [3.106]. Επομένως, οι SMES είναι οι πλέον γνωστές συσκευές για την βελτίωση της ποιότητας της ηλεκτρικού ρεύματος. Εάν οι SMES επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για τα οφέλη που παρέχουν θα ήταν προτιμότερη η φόρτισή τους από μία βάση ισχύος τη νύχτα και τα μέγιστα φορτία θα τα είχαμε κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Το υπεραγωγίμο μαγνητικό σύστημα ενεργειακής αποθήκευσης SMES αποτελείται από τα εξής μέρη κατά σειρά σπουδαιότητας:

- 1) τον υπεραγωγίμο μαγνήτη,
- 2) το τμήμα μετατροπής της ισχύος, και
- 3) πολλά άλλα μέρη για τη λειτουργία, όπως το
- 4) το τμήμα ψύξης και
- 5) τα ηλεκτρονικά του μέρη.



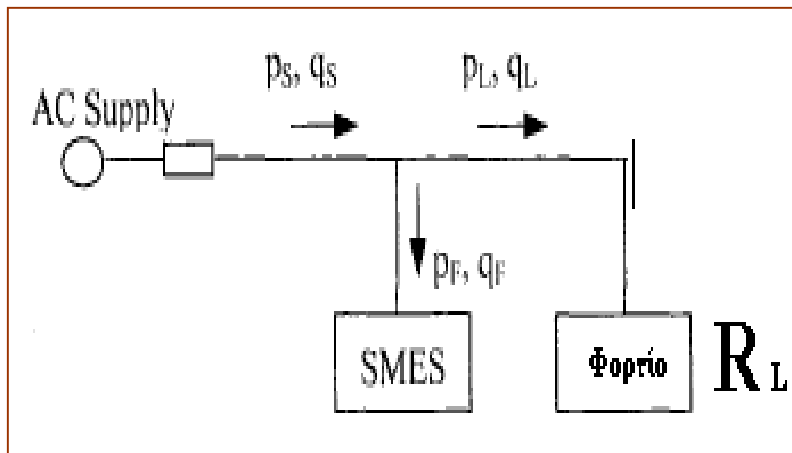
Σχήμα 3.74 Σχηματικό διάγραμμα κυκλώματος ελέγχου συσκευής SMES



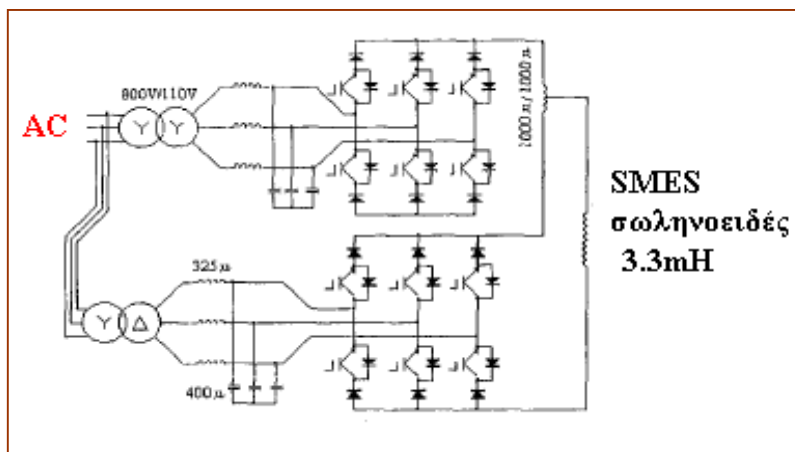
Σχήμα 3.75 Ένταση Ρεύματος (A) σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο B(T) συσκευής SMES

Ο υπεραγωγίμος μαγνήτης είναι πιο σημαντικό τμήμα, το οποίο μπορεί να αποθηκεύσει την ηλεκτρομαγνητική ενέργεια χωρίς όμως την αλλαγή της ενέργειας σε άλλης μορφής ενέργεια πχ σε χημική ή σε μηχανική μορφή.

Τα SMES ως προς την άποψη της αποθήκευσης ενέργειας είναι πολύ σημαντικά αφού κατά τον τρόπο αυτό μπορούν να λειτουργήσουν και ως **παροχείς ρεύματος από διακοπή, UPS (uninterruptible power supply)** [3.107], [3.108], [3.109],[ 3.110].



Σχήμα 3.76 Συνδέσεις του SMES



Σχήμα 3.77 Τοπολογία του SMES

Ερευνητικές ομάδες προσπάθησαν να αναπτύξουν και να κατασκευάσουν πολλούς τύπους συστημάτων SMES στον κόσμο, και μερικές SMES εγκαταστάθηκαν στα πραγματικά συστήματα παροχής ρεύματος για δοκιμή και πειραματικά δεδομένα σε κανονικές συνθήκες.

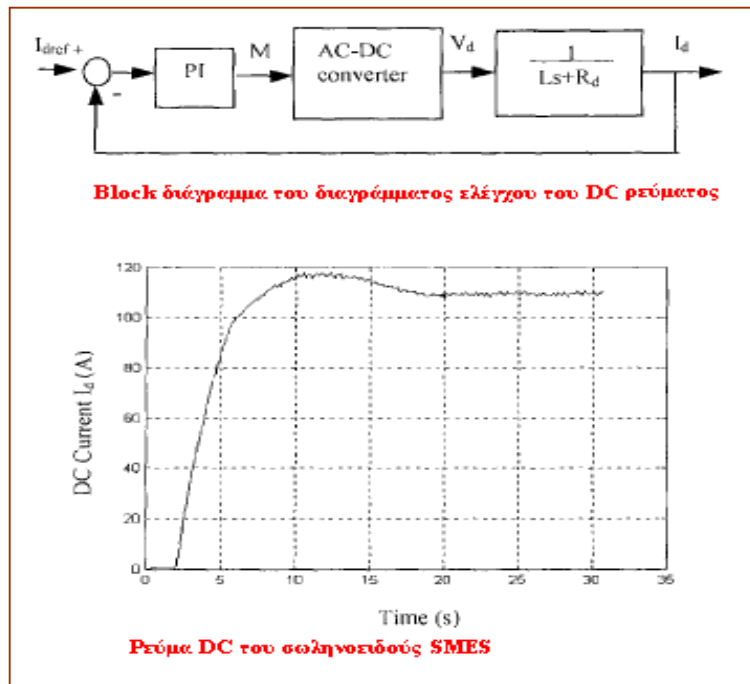
Τα πρώτα συστήματα SMES σχεδιάστηκαν με συνεργασίες και δοκιμές όπως από ερευνητικά ιδρύματα ηλεκτρικής εφαρμοσμένης μηχανικής και επιστήμης, όπως το EESRI (Electrical Engineering and Science Research Institute, στην Κορέα, και η μονάδα μετατροπής ισχύος σχεδιάστηκε από κάποιο άλλο ίδρυμα, ή ερευνητικό ινστιτούτο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα κατασκευής SMES είναι το SMES project στην Κορέα το 1985 στο Πανεπιστήμιο της Σεούλ και την ανάπτυξη του, το 1987.

Τα SMES αναπτύχθηκαν αρχικά για μελέτη, έρευνα δηλ. για ακαδημαϊκό σκοπό όπως και σε κάθε εθνικό πλάνο χωρών που αναπτύσσουν ιδέες και εφαρμογές της υπεραγωγιμότητας. Αρχικά βέβαια κάθε SMES ανέπτυξε λόγω σχεδιασμού μικρή αποθηκευτική ικανότητα, όπως αυτό το πρώτο στην Σεούλ που ήταν στα 20 kJ [3.111].

Εκείνο όμως που ήταν πολύ σημαντικό στην πειραματική τους ανάπτυξη ήταν η 01αποδοτικότητα που πολλές φορές ξεπέρασε τους κοινούς μέσους όρους όπως εδώ που ήταν περίπου, 78%. Μια που το 0.5 MJ διπλό SMES σύστημα σχεδιάστηκε από την EESRI (Electrical

Engineering and Science Research Institute, Korea και το κύκλωμα μετατροπής ισχύος, ενώ ο μαγνήτης σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο του **Kurchatov** Institute, στην Ρωσία [3.112], [3.113], [3.114].).

Τέτοια SMES έχουν μία μέγιστη υψηλής χωρητικότητα μεταφοράς της τάξης του 78%. Η μέγιστη πυκνότητα ροής είναι 3.7T στους 1559 A και θερμοκρασία βρασμού του Ηλίου 9.55 I/h στο μέγιστο σημείο ρεύματος [3.115], [3.116], [3.117], [3.118].



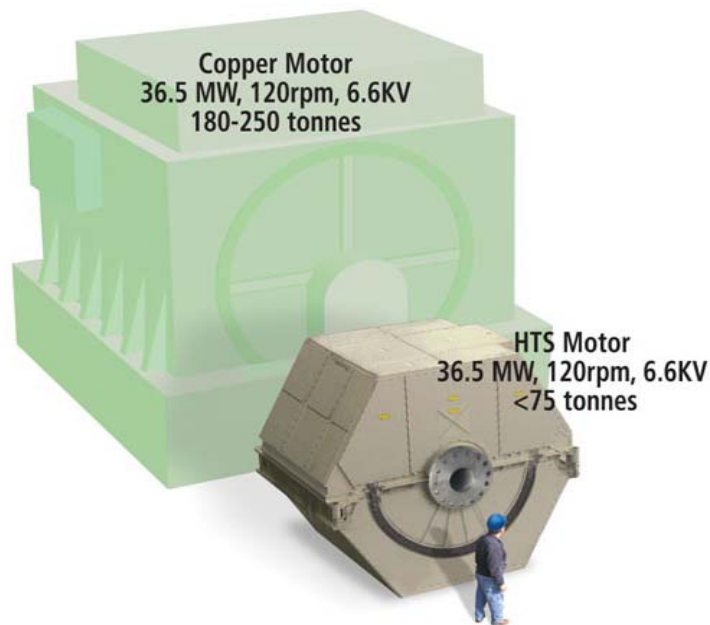
*Σχήμα 3.78* Διάγραμμα ελέγχου και ρεύμα dc, στο **SMES**



### 3.8 Υπεραγωγίμες μηχανές, Superconducting motors

Η απόδοση των κινητήρων εκτιμάται ότι προσεγγίζει το 99.5% και χρησιμοποιούνται στις μεγάλες γεννήτριες λόγω κόστους. Σήμερα κατασκευάζονται μικρές υπεραγωγίμες γεννήτριες (μικρότερες των 100MW) οι οποίες από άποψη κόστους είναι ανταγωνιστικές των συμβατικών.

Η απόδοση των κινητήρων εκτιμάται ότι προσεγγίζει το 99.5% και χρησιμοποιούνται στις μεγάλες γεννήτριες λόγω κόστους. Σήμερα κατασκευάζονται μικρές υπεραγωγίμες γεννήτριες με ισχύ μικρότερη των 100MW, οι οποίες από άποψη κόστους είναι ανταγωνιστικές των συμβατικών. **Πώς λειτουργούν οι μηχανές;** Οι μηχανές μετατρέπουν την ηλεκτρική ή άλλης μορφής ενέργεια σε μηχανική ενέργεια χρησιμοποιώντας μαγνητικές δυνάμεις. Όταν το ηλεκτρικό ρεύμα (δηλ η ηλεκτρική ενέργεια ) περνά μέσα από έναν βρόχο σύρματος που βρίσκεται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, δημιουργείται ροπή που αναγκάζει το βρόχο να περιστραφεί, δηλ να γίνει ενέργεια κινητική ή μηχανική ενέργεια. Έτσι αναλύουμε γιατί η ηλεκτρική ενέργεια γίνεται μηχανική ενέργεια.



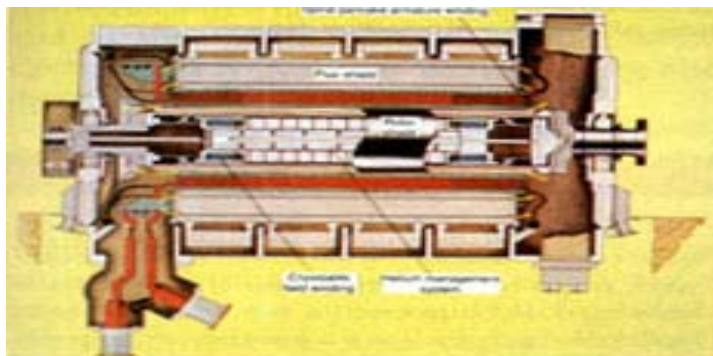
*Σχήμα 3.79 Σύγκριση μεγεθών HTS κινητήρα πλοίου, και συμβατικού κινητήρα από χαλκό συμβατικού κινητήρα πλοίου.*

Στις μηχανές, αυτή η περιστρεφόμενη κίνηση διαβιβάζεται σε έναν άξονα και αυτή η περιστροφική ενέργεια χρησιμοποιείται υπό μορφή μηχανικής δύναμης. Οι βιομηχανικές μηχανές χρησιμοποιούνται για το κινούμενες αντλίες, ανεμιστήρες, και συμπιεστές καθώς επίσης και στον εξοπλισμό που περιλαμβάνεται στο χειρισμό και την επεξεργασία των κατασκευασμένων υλικών. Οι μηχανές θαλάσσιας προώθησης χρησιμοποιούνται για να ωθήσουν τα εμπορικά σκάφη και τα θωρηκτά. Τα βασικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των σύγχρονων συμβατικών ηλεκτρικών μηχανών εναλλασσόμενου ρεύματος και συνεχούς ρεύματος σχεδιάστηκαν αρχικά στο 1890, και η σημερινή τεχνολογία δεν έχει αλλάξει σημαντικά από τα προηγούμενα πενήντα έτη με την εισαγωγή των μεγάλων πετρελαιοκινητήρων. Βέβαια παρά τη μεγάλη χρονική περίοδο στην οποία οι μηχανές πετρελαίου είναι σε λειτουργία, οι HTS μηχανές είναι ακόμα μακριά αν και είναι η περίπτωση τους ιδανική για την απαίτησή μας για μετατροπή της ηλεκτρικής σε μηχανική ενέργεια. Ποιες

είναι όμως οι αιτίες των απωλειών στις μηχανές; Οι αιτίες των απωλειών στις μηχανές προέρχονται από την ηλεκτρικές αντιστάσεις των καλωδίων μεταφοράς και λειτουργίας των ρευμάτων και από τις τριβές κάθε είδους που αναπτύσσονται όπως την μηχανική τριβή μεταξύ των διαφόρων τμημάτων της. Οι μηχανές σήμερα περίπου στο σύνολο της ενέργειας που καταναλώνεται, αποτελούν το 70% όλης της ενέργειας που καταναλώνεται παγκόσμια. Πόση όμως από την ενέργεια που παράγεται και ειδικά από την συνολική χρησιμοποιείται; Χρησιμοποιείται σχεδόν το 55% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται. **Πώς οι υπεραγώγιμες μηχανές διαφέρουν από τις συμβατικές μηχανές;** Οι υπεραγώγιμες μηχανές είναι σύγχρονες μηχανές εναλλασσόμενου ρεύματος που ενσωματώνουν τις υψηλής θερμοκρασίας υπεραγώγιμες περιελίξεις (**HTS windings**), αντί των συμβατικών **περιελίξεων χαλκού** στους ρότορες των μηχανών τους. Επειδή το καλώδιο HTS (υψηλής θερμοκρασίας υπεραγώγιμο ) μπορεί να αντέξει,



*Σχήμα 3.80 36.5MWatt Κινητήρας πλοίου (ship propulsion motor, US Navy).*



*Σχήμα 3.81 Κινητήρας πλοίου*

Κατά συνέπεια να μεταφέρει μεγαλύτερα ρεύματα από όσα το απλό και κλασσικό επιχαλκωμένο καλώδιο. Εξαιτίας όμως της δυνατότητας να μεταφέρουν τα υπεραγώγιμα καλώδια HTS (υψηλής θερμοκρασίας) μεγαλύτερα και ισχυρότερα ρεύματα σε μικρότερες διαστάσεις, αναπτύσσονται και ισχυρότερα μαγνητικά πεδία, με αποτέλεσμα πιθανά προβλήματα και φυσικά κινδύνους που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Έτσι η πρόοδος στο σχέδιο κατασκευής του σωληνοειδούς καθιστούν δυνατόν ώστε μια υπεραγώγιμη μηχανή να έχει

- το ένα τρίτο το μέγεθος [3.121].
- και βάρος το ήμισυ του βάρους σε σχέση με μία συμβατική μηχανή [3.122].

Να υπενθυμίσουμε ότι ο στάτορας του συμβατικού κινητήρα χρησιμοποιείται όπως και ο στάτορας του HTS κινητήρα, ενώ οι διαφορές είναι ως προς τα υλικά κατασκευής και ειδικά στην χρήση των υπεραγώγιμων υλικών που είναι το νέο και μόνο υλικό που διαφοροποιεί τον συμβατικό από τον υπεραγώγιμο HTS κινητήρα [3.123]. Επειδή το τεστάρισμα των νέων κινητήρων είναι πρόσφατη διαδικασία απαιτείται βιομηχανοποίηση και αποτελέσματα της λειτουργίας των HTS motors, με τα συμβατικά και με τα υπεραγώγιμα μέρη όπως τα τυλίγματα των σωληνοειδών [3.124]. Το μικρότερο μέγεθος και η συμπαγής φύση των υπεραγώγιμων μηχανών (HTS superconducting motors) επιτρέπουν στους κατασκευαστές να τις κατασκευάσουν με χαμηλότερο κόστος από τις ισοδύναμες συμβατικές μηχανές. Επιπλέον, η αντικατάσταση συμβατικών περιελίξεων από χαλκό με υπεραγώγιμες περιελίξεις (superconducting windings) οδηγεί σε αισθητά μειωμένες ηλεκτρικές απώλειες στους συμβατικές τεχνολογίες κινητήρες. Συνεπώς και με αλλαγές των συμβατικών τμημάτων των κινητήρων έχουμε αισθητές διαφορές που φαίνεται ότι έχουν αντίκτυπο και στο οικονομικό μέρος της συντήρησης μίας μηχανής. Το αυξανόμενο ηλεκτρικό ρεύμα στο στροφέα της μηχανής οδηγεί τελικά στην αυξανόμενη πυκνότητα ισχύος και ως εκ τούτου μικρότερο μέγεθος και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τους νέους και καινοτόμους τρόπους.



**Σχήμα 3.82.** 1000 ίππων ισχύος μηχανή, Υπεραγωγών, HTS  
(high-temperature superconductor motor, Rockwells Cleveland lab work)

Επιπλέον, η αυξανόμενη αποδοτικότητα της μηχανής οδηγεί στις χαμηλότερες λειτουργικές δαπάνες από τις συμβατικές μηχανές. **Πού και πώς οι υπεραγώγιμες μηχανές θα χρησιμοποιηθούν;** Μια σημαντική και γρήγορα αυξανόμενη χρήση για τις HTS μηχανές θα είναι στις εφαρμογές μεταφορών, ιδιαίτερα στην προώθηση σκαφών (εμπορικών ή πολεμικών) όπου η αποταμίευση μεγέθους και βάρους θα δώσει ένα βασικό όφελος με την αύξηση της ελαστικότητας του σχεδίου και του περιορισμένου διαστήματος που έτσι ελευθερώνεται και

μένει κενό για άλλες χρήσεις. Μια θαλάσσια εφαρμοσμένη μηχανική «επανάσταση» πραγματοποιείται σήμερα στη ναυτιλιακή βιομηχανία, και όλο και περισσότερο τα σκάφη ναυπηγούνται με τις ηλεκτρικές μηχανές ως αρχικά μέσα προώθησής τους. Όπως τα οφέλη της ηλεκτρικής προώθησης ελέγχονται και οι νέοι τύποι καινοτόμων σχεδίων σκαφών που ενσωματώνουν την ηλεκτρική προώθηση εισάγονται. **Ποια είναι η δυνατότητα αγοράς σήμερα για υπεραγωγίμες μηχανές;** Υπολογίζεται ότι η παγκόσμια αγορά για τις μεγάλες σύγχρονες μηχανές θα είναι σε λίγο πάνω από \$1.2 δισεκατομμύρια ετησίως. Οι HTS οι μηχανές θα προσφέρουν μια ελκυστική οικονομική εναλλακτική λύση στις σύγχρονες μηχανές εξαιτίας κυρίως:

- του μικρότερου κόστους αγοράς σε σχέση με τις συμβατικές,

του μικρότερου κόστους συντήρησης

- του ενός δέκατου (1/10 ή 10%) του μεγέθους σε σχέση με το μέγεθος που καταλαμβάνουν οι συμβατικές μηχανές σε κάθε μέσο μετακίνησης,
- του 1/5 του βάρους των ή σε ποσοστό ελάττωσης αφού είναι μικρότερο έως 80% του βάρους των συμβατικών, με τελικό βάρος ίσο με το 20% του βάρους τους. Όλα αυτά σημαίνουν



## The Nobel Prize in Physics 2003

"for pioneering contributions to the theory of superconductors and superfluids"



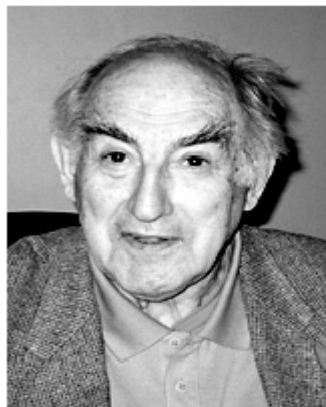
**Alexei A. Abrikosov**

🕒 1/3 of the prize

USA and Russia

Argonne National Laboratory  
Argonne, IL, USA

b. 1928



**Vitaly L. Ginzburg**

🕒 1/3 of the prize

Russia

P.N. Lebedev Physical Institute  
Moscow, Russia

b. 1916



**Anthony J. Leggett**

🕒 1/3 of the prize

United Kingdom and USA

University of Illinois  
Urbana, IL, USA

b. 1938

*Σχήμα 3.83 Nobel Φυσικής του έτους 2003, στους 3 επιστήμονες που μελέτησαν τους Υπεραγωγούς, όπου φαίνονται έτη γέννησης των καθώς και τα Πανεπιστήμια όπου αυτοί εργάζονται σήμερα*

- φυσικά και αντίστοιχα οικονομικά κριτήρια ενεργητικότερα των συμβατικών. Η ηλεκτρική θαλάσσια προώθηση και η ηλεκτρική παραγωγή είναι μια τεράστια αγορά περίπου των \$250 εκατομμυρίων που αυξάνεται έντονα και σύμφωνα με μελέτες φαίνεται ότι αυτή η αγορά θα τετραπλασιάσει κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας. Έτσι οι υπεραγώγιμες μηχανές θα



*Σχήμα 3.84 Κινητήρας 5000hp,1800RPM, ελεγμένος για την λειτουργία του το 2001.*



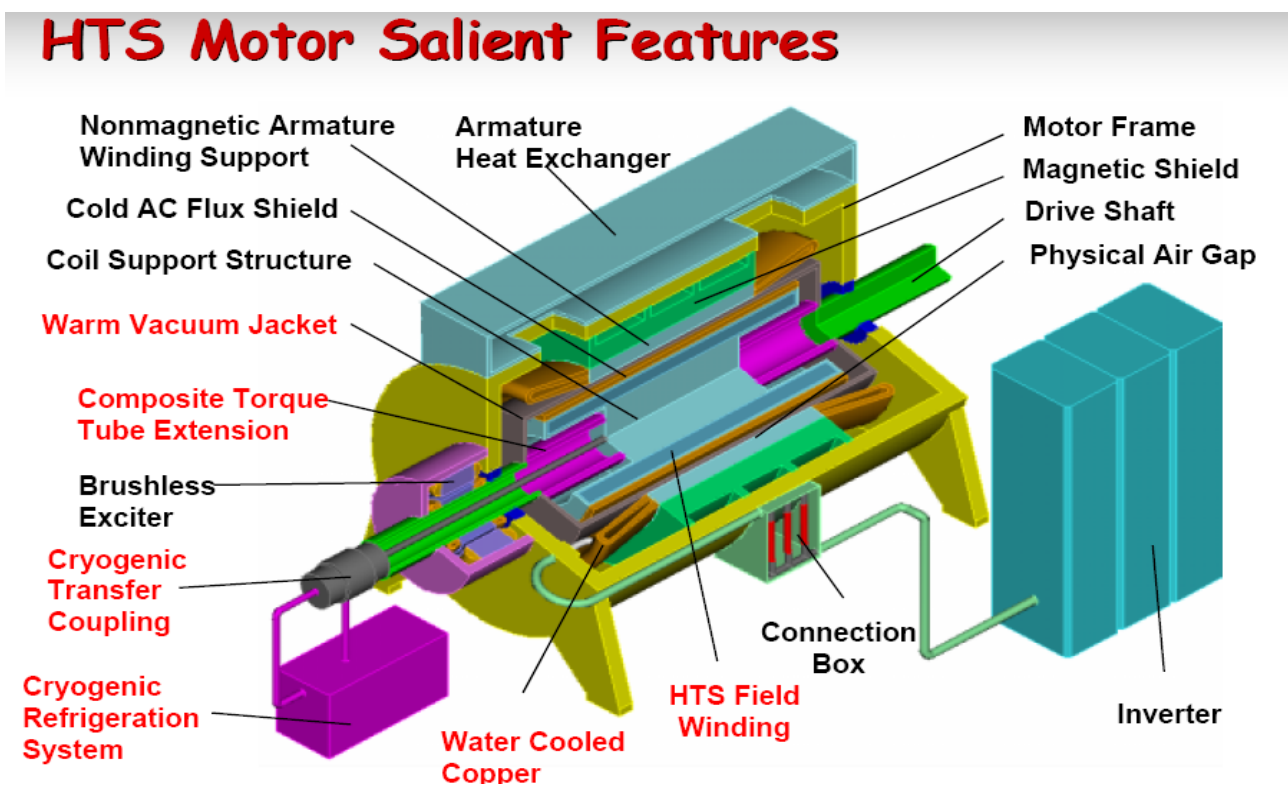
*Σχήμα 3.85 Σύγκριση συμβατικού καλωδίου των 400 Amperes (αριστερά) και ενός υπεραγώγιμου τμήματος καλωδίου δεύτερης γενιάς (second-generation) στα 400 Amperes (δεξιά) (Rockwell Automations Cleveland lab)*

είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για τις εφαρμογές όπου οι εκτιμήσεις μεγέθους και βάρους το απαιτούν και αυτή φυσικά η τάση θα αυξάνεται.

**Ποια είναι τα οφέλη των HTS μηχανών;** Τα οφέλη των HTS μηχανών είναι πολλά και επιγραμματικά είναι:

**1. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών σημειώνουν υψηλής πυκνότητα ισχύος.**

2. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών σημειώνουν **υπέρ υψηλή αποδοτικότητα φορτίων**, όπου οι HTS μηχανές έχουν την υψηλότερη αποδοτικότητα σε φορτία που οδηγεί στην αποταμίευση στη χρήση καυσίμων και τη λειτουργική δαπάνη.
3. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών έχουν το **πλεονέκτημα στην αποδοτικότητα** και μπορεί να είναι πάνω η αποδοτικότητα και **10%** σε κατάσταση αργόστροφης λειτουργίας..
4. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών έχουν **Χαμηλό θόρυβο** οι HTS μηχανές σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές.
5. Έχουν **χαμηλή σύγχρονη άεργη αντίσταση** οι HTS οι μηχανές σε λειτουργία στις πολύ μικρές γωνίες φορτίων.
6. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών έχουν **μικρότερο μέγεθος** που είναι σχεδόν στο ένα δέκατο (1/10 ή 10%) του μεγέθους των συμβατικών.
7. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών έχουν **μικρότερο βάρος**, ίσο σχεδόν με το ένα πέμπτο (1/5 ή 20%) του βάρους μιας συμβατικής μηχανής.
8. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών έχουν **σταθερότητα λόγω των αρμονικών τους σε σχέση με τις συμβατικές**.



*Σχήμα 3.86 Χαρακτηριστικά κινητήρα HTS (Rockwell Automations Cleveland lab)*

9. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών δεν υπόκειται στη θερμική κούραση.

10. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών δεν απαιτούν συντήρηση όπως για τα πηνία τους ή για την μόνωσή τους με αποτέλεσμα οικονομία στην λειτουργία τους και στον χρόνο ζωής τους σε σχέση με τις συμβατικές.

11. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών ψύχονται με μικρό κόστος με το υγρό άζωτο.

12. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών χρησιμοποιούν καλώδια υπεραγώγιμα με βάση το στοιχείο Βισμούθιο τα οποία μπορούν εύκολα να κατασκευαστούν βιομηχανικά σε μεγέθη χιλιάδων χιλιομέτρων (Sumitomo Electric's innovative manufacturing process).

13. Οι HTS μηχανές έναντι των συμβατικών μηχανών, λόγω όγκου πλέον μπορούν να τοποθετηθούν σε ένα μόνο δωμάτιο, σε αντίθεση με τις συμβατικές που απαιτούν τεράστιους χώρους και κατά τον τρόπο αυτό μπορούν να εμπορευτούν και να ελεγχθούν εύκολα, σύντομα και κυρίως να επιδιορθωθούν όποτε απαιτείται. Το έτος 1995 το εργαστήριο Naval Research Laboratory (U.S. Naval Lab) παρουσίασε έναν 167 hr κινητήρα με υπεραγώγιμα υλικά (τυλίγματα) φτιαγμένα από το γνωστό  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  ή συμβολικά και απλά όπως είναι γνωστό το **Bi-2223**. Η κρίσιμη θερμοκρασία του είναι 110K, ενώ δοκιμάστηκε και σε κρυογενικές θερμοκρασίες στις οποίες λειτούργησε άνογα και συγκεκριμένα και στους 4.2K και σε θερμοκρασία του υγρού Νέον στους 28K με 112 hp παραγόμενους στην θερμοκρασία αυτή αντίθετα με τους 167 στην μικρότερη [3.125], [3.126], [3.127], [3.128], [3.129], [3.130].

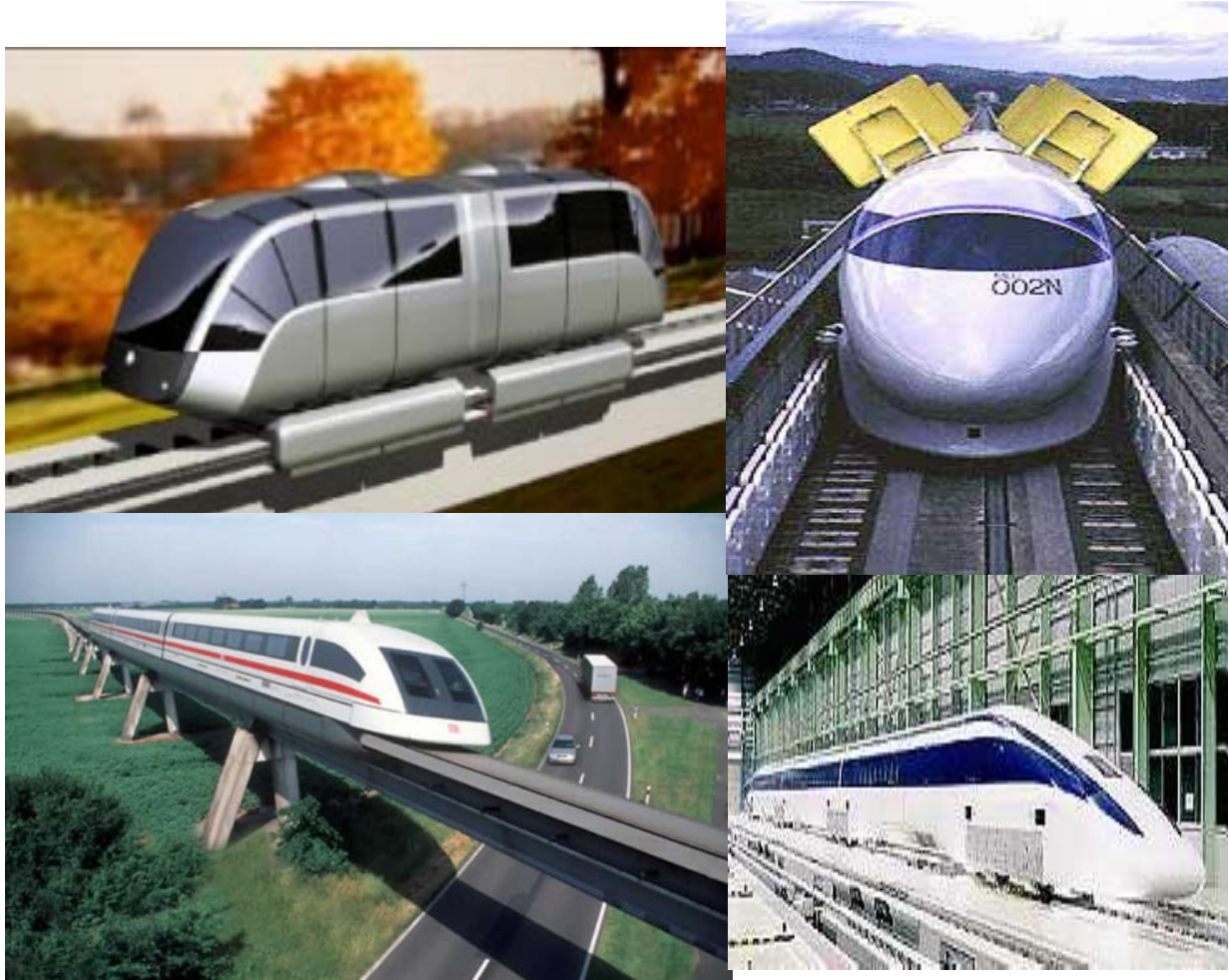
### 3.9 Τραίνα Μαγνητικής Αιώρησης (Magnetic Levitation Trains)

Μια εξαιρετική εμπορική εφαρμογή είναι η κίνηση μεταφορικών μέσων και μάλιστα σε επίπεδο κλασσικού τραίνου, το **τραίνο Maglev**, είναι το νέου τύπου μεταφορικό μέσο, που βρίσκεται υπό ανάπτυξη στην **Ιαπωνία, Γερμανία, Γαλλία, Η.Π.Α και στην Κίνα**. Οι υπεραγωγοί γνωρίζουμε ότι είναι κατάλληλοι για την μαγνητική ανύψωση, άρα τα μεταφορικά μέσα όπως τα τρένα θα μπορούσαν να ανυψωθούν από ισχυρούς υπεραγώγιμους μαγνήτες μαγνήτες εξαφανίζοντας την τριβή μεταξύ του τρένου και των ραγών. [3.131].

Οι κλασσικοί πλέον και συμβατικοί ηλεκτρομαγνήτες δαπανούν από την παρεχόμενη ενέργεια σε αυτούς τεράστιο μέρος, σε θερμότητα και είναι αρκετά μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους υπεραγώγιμους. Τι καινούργιο φέρνει η τεχνολογία ανύψωσης των τραίνων και γιατί όχι και οι άλλοι; Η τεχνολογία τραίνων τύπου Maglev εφαρμόστηκε στην Ιαπωνία με την γνωστή παγκόσμια πλέον Γραμμή Maglev Yamanashi, όπου το δοκιμαστικό όχημα MLU0002N πρωτοτύπων με αεροδυναμικά φρένα έφθασε σε μια ταχύτητα των 411 km ανά ώρα (ή 411 km/h = 256 mil/hr.) [3.132], [3.133].

Μαγνητική ανύψωση έχουμε με την βοήθεια της υπεραγωγιμότητας και έτσι τα μεταφορικά μέσα όπως τα τρένα θα μπορούσαν να ανυψωθούν από ισχυρούς υπεραγώγιμους μαγνήτες ξεπερνώντας για πάντα το φαινόμενο της τριβής μεταξύ του τρένου και των ραγών. Η Τεχνολογία Maglev εφαρμόστηκε στην Ιαπωνία με την διαδρομή Maglev-Yamanashi και το δοκιμαστικό όχημα MLX01 πέτυχε για πρώτη φορά την εξαιρετικά υψηλή τιμή ταχύτητας των 343 μιλίων ανά ώρα [3.134], [3.135], [3.136].

**Τι είναι όμως η τεχνολογία maglev;** Η τεχνολογία maglev, είναι μια μορφή μεταφοράς που ωθεί τα οχήματα, στην προκειμένη περίπτωση είναι τα ειδικά τρέινα, χρησιμοποιώντας τις ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις. Είναι αλήθεια ότι η μέθοδος μπορεί να είναι γρηγορότερη ακόμη και από ταχύτητες των αεριοθούμενων αεροπλάνων με ταχύτητες της τάξης των 900 km/h ή



*Σχήμα 3.87. Ιαπωνικό υπεραγώγιο τρέινο Maglev πρωτότυπο MLU0002N με αεροδυναμικά φρένα που επεκτείνονται*

600 mph.

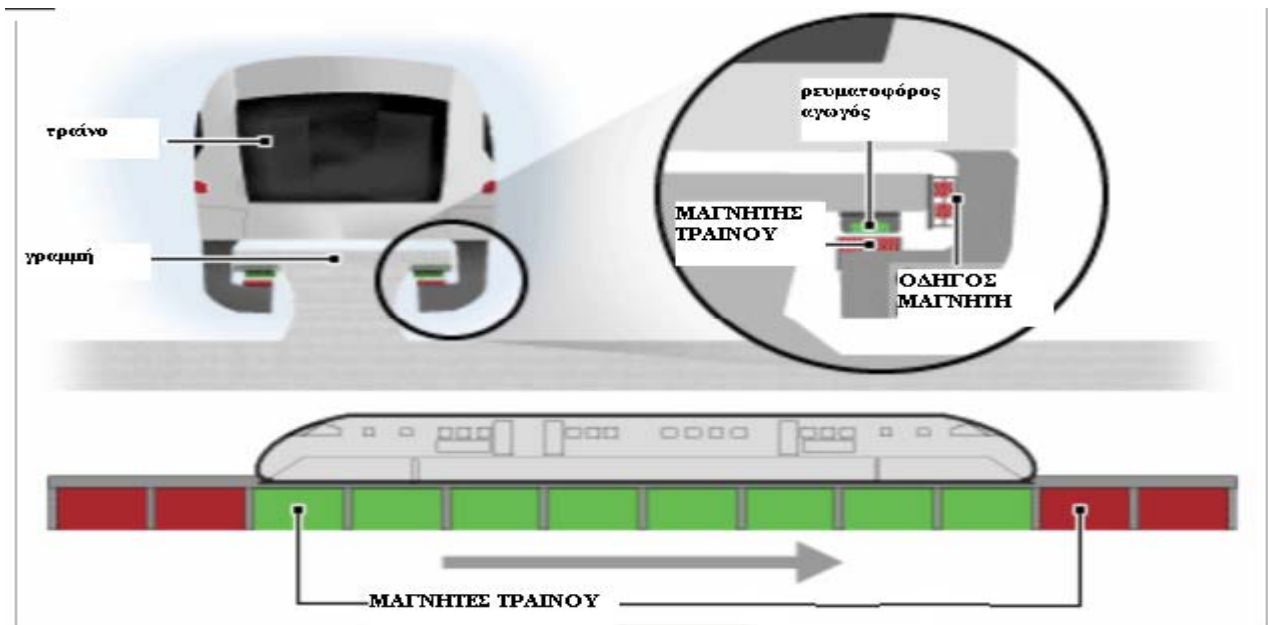
Η υψηλότερη έως σήμερα ταχύτητα τρέινου τεχνολογίας τύπου maglev είναι 581 km/h (ή 361 mph), που επιτυγχάνεται στην Ιαπωνία το 2003, η οποία είναι 4 μίλια ανά ώρα περισσότερο από την ταχύτητα που σημείωσε το τρέινο τεχνολογίας TGV [3.137], [3.138], [3.139].

Η έρευνα γύρω από την τεχνολογία Maglev ξεκίνησε στην δεκαετία του 1960 στις Ηνωμένες Πολιτείες και ήταν μικρής διάρκειας. Στα 1970 και ολόκληρη την νέα δεκαετία, η Γερμανία και η Ιαπωνία άρχισαν την έρευνα και μετά από μερικές αποτυχίες και οι δύο ανέπτυξαν ώριμες τεχνολογίες που απέδωσαν μετά από 20 έτη, πλέον στη δεκαετία του 1990. Εντούτοις, για κάθε προοδευμένη οικονομία και κράτος οι σχετικές με τους υπεραγωγούς δαπάνες παραμένουν ένα ανυπέρβλητο εμπόδιο στην εξέλιξή του [3.140], [3.141], [3.142].

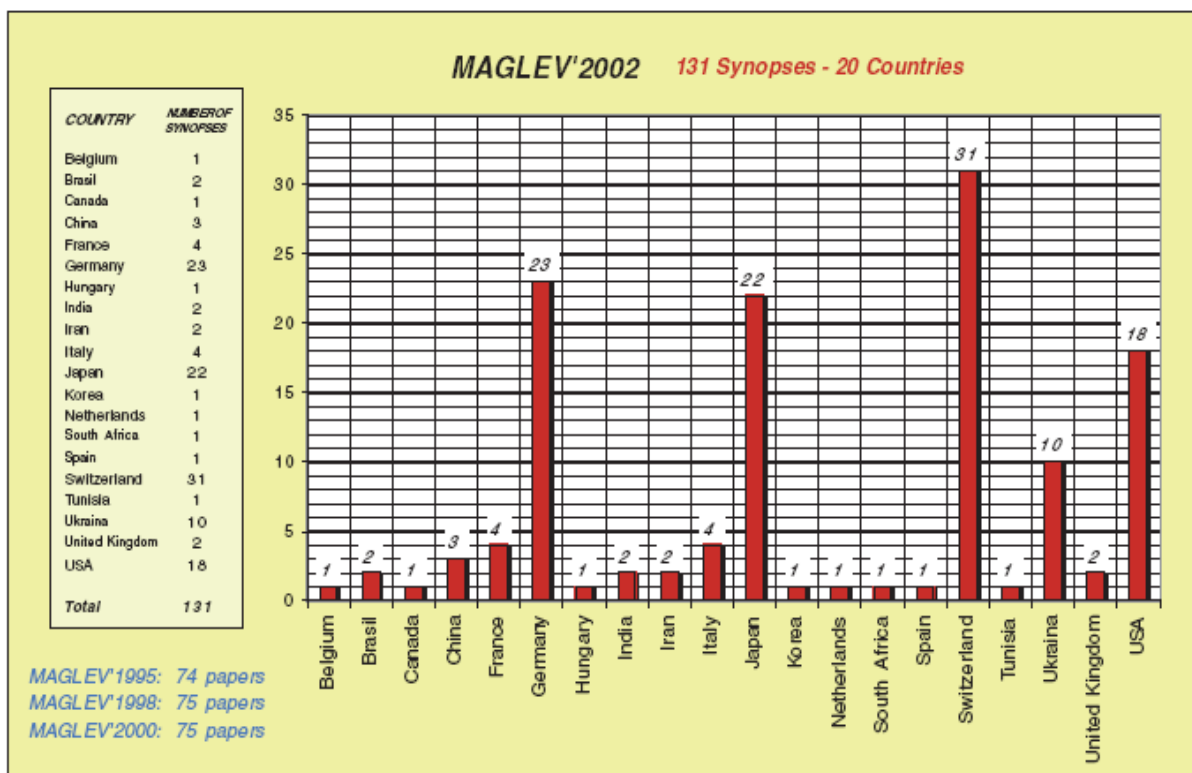


Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ιστορία της μέγιστης ταχύτητας με τα πειραματικά τρέινα τύπου maglev:

- 1971 - West Germany - *Prinzipfahrzeug* - 90 km/h
- 1971 - West Germany - *TSSST/TR-02* - 164 km/h
- 1972 - Japan - *ML100* - 60 km/h - (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1973 - West Germany - *TR04* - 250 - (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1974 - West Germany - *EET-01* - 230 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1975 - West Germany - *Comet* - 401.3 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1978 - Japan - *HSST-01* - 307.8 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα, με συνεργασία της *Nissan*)
- 1978 - Japan - *HSST-02* - 110 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1979-12-12 - Japan-*ML-500R* - 504 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα) Πρώτη φορά καταρρίπτεται παγκόσμια το όριο των 500km/h.
- 1979-12-21 - Japan -*ML-500R*- 517 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1987 - West Germany - *TR06* - 406 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1987 - Japan - *MLU001* - 400.8 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1988 - West Germany - *TR-06* - 412.6 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1989 - West Germany - *TR-07* - 436 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1993 - Germany - *TR-07* - 450 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1994 - Japan - *MLU002N* - 431 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1997 - Japan - *MLX01* - 531 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1997 - Japan - *MLX01* - 550 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1999 - Japan - *MLX01* - 548 km/h (μη επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 1999 - Japan - *MLX01* - 552 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα).
- 2003 - Germany - *TR-08* - 501 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)
- 2003 - Japan - *MLX01* - 581 km/h (επανδρωμένο με πλήρωμα)



Σχήμα 3.88. Υπεραγώγιμο τράινο εμπορικά που λειτουργεί στην Shanghai (συνεργασία Transrapid-Germany) με ταχύτητα μέγιστη με επιβάτες 450Km/h (280 mph) Τέστ στο Emsland, Βόρεια Γερμανία με μήκος διαδρομής 31.5km (19.5 miles)

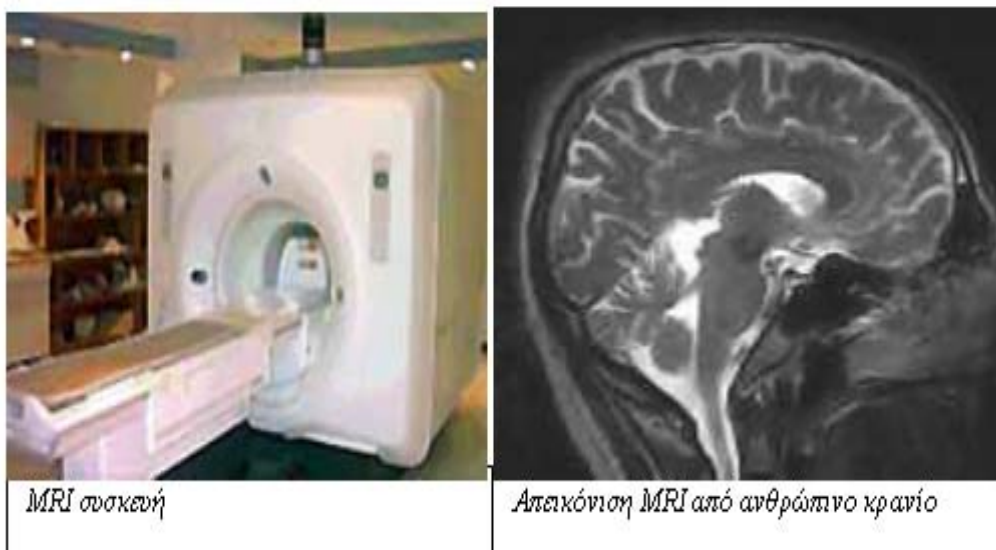


Σχήμα 3.89. Σειρά ΣυνεδρίωνMAGLEV 1995,1998,2000,2002 με 131 συμμετοχές

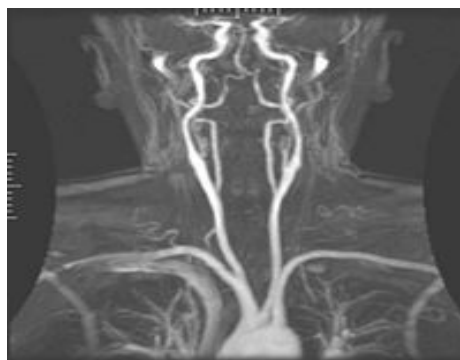
### 3.10 Εικονογράφοι Μαγνητικής Αντίστασης (MRI imagers)

Οι Υπεραγωγοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ιατρικές διαγνωστικές μεθόδους με την τεχνολογία της μαγνητικής τομογραφίας (**Magnetic Resonance Imaging, MRI**). Συγκεκριμένα μαγνητικό πεδίο που επάγεται από υπεραγωγό, επαγόμενο στο ανθρώπινο σώμα θα ανάγκαζε τα ανθρώπινα κύτταρα (δηλ μόρια υδρογόνου και λίπους) να δεχτούν ενέργεια από το πεδίο. Η ενέργεια που απορροφάται από τα ανθρώπινα κύτταρα εκπέμπεται σε αναγνωρίσιμες συχνότητες οι οποίες ανιχνεύονται και περιγράφονται από προγράμματα Ηλεκτρονικού Υπολογιστή και άρα μπορούν να παρασταθούν γραφικά και να επεξεργαστούν, κατάλληλα για πρώτη φορά μετά την αξονική τομογραφία που ανίχνευσε μόνο τα κόκαλα και όχι τους ανθρώπινους ιστούς [3.143], [3.144].

Τα είδη των διαφόρων τεχνικών στην μελέτη των ιστών αναδεικνύονται στις παρακάτω κατηγορίες: **Διάχυσης MRI (Diffusion MRI)** μετρά την διάχυση των μορίων του νερού σε βιολογικά δείγματα [3.12]. **Μαγνητική Αγγειογραφία MRI (Magnetic resonance angiography)** χρησιμοποιείται για να παράγει εικόνες αρτηριών για να διανοιχτούν οι στενωμένες αρτηρίες, ή ανευρύσματα. **Μαγνητική Φασματογραφία MRI (Magnetic resonance spectroscopy)** είναι



Σχήμα 3.90. Συσκευή MRI και απεικόνιση από κρανίο με την βοήθειά της.



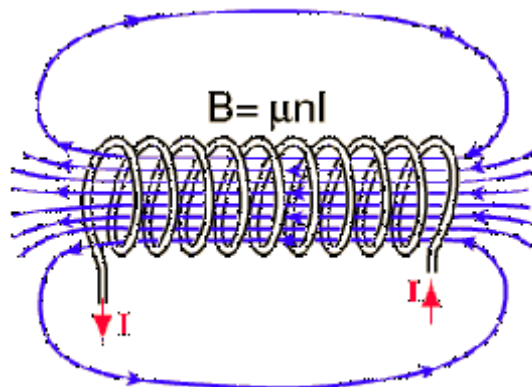
Σχήμα 3.91. MRI αγγειογραφία

γνωστή και ως MRSI (MRS Imaging) και είναι φασματογραφική μαγνητική τομογραφία, εικόνων από περιοχές οργανισμών ή δειγμάτων. Μαγνητική λειτουργική MRI (Functional MRI) μετράει αλλαγές σημάτων στον εγκέφαλο τα οποία οφείλονται σε νευρολογική δραστηριότητα, σχεδόν κάθε 2-3 seconds. **Interventional MRI**, χρησιμοποιείται σε ασθενείς με ανιχνευτή εσωτερικό των ιστών [3.145], [3.146], [3.147].

### 3.11 Ασπίδα προστασίας από ραδιενέργεια, υπεραγωγίου σωληνοειδούς (superconducting coil)

Ένας από τους πιο σημαντικούς τομείς της μελλοντικής χρήσης των υπεραγωγίων μαγνητών είναι το πεδίο της έρευνας του Διαστήματος με την εταιρία **Lockheed** να κατασκευάζει ένα υπεραγωγίο σωληνοειδές, πολλών περιελίξεων και διαμέτρου 1.8m. Το μαγνητικό πεδίο στο κέντρο αυτού του σωληνοειδούς είναι γύρω στα 1000kOe και ένα τέτοιο σωληνοειδές είναι ικανό να προστατεύσει ένα σκάφος από σωματίδια με ενέργεια της τάξης των  $10^8$  eV, τα οποία καθώς είναι ηλεκτρικώς φορτισμένα θα αποκλίνουν από το μαγνητικό πεδίο, δημιουργώντας έτσι μία ασπίδα προστασίας από την ραδιενέργεια.

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι το βάρος αυτού του σωληνοειδούς μαζί με τον κρουστάτη είναι περίπου 85 Kg, ενώ τα κλασσικά μέσα προστασίας από την ραδιενέργεια απαιτούν εικοσαπλάσιο βάρος, συμπεραίνεται εύκολα η συντριπτική υπεροχή των υπεραγωγίων διατάξεων σε σχέση με τις συμβατικές. Βέβαια το ερώτημα που μένει να απαντηθεί είναι οι βιολογικές επιπτώσεις των υψηλών μαγνητικών πεδίων στον ανθρώπινο οργανισμό και φυσικά για το ζήτημα αυτό καθώς και τα σχετικά προβλήματα κατά την χρήση της ασπίδας χρειάζεται χρόνος και κυρίως μελέτη ώστε να αποφανθεί η επιστημονική κοινότητα για την χρησιμότητα ή όχι.



Σχήμα 3.92. Ασπίδα προστασίας εξαιτίας του σωληνοειδούς, ενώ το μαγνητικό πεδίο περιβάλλει το πηνίο

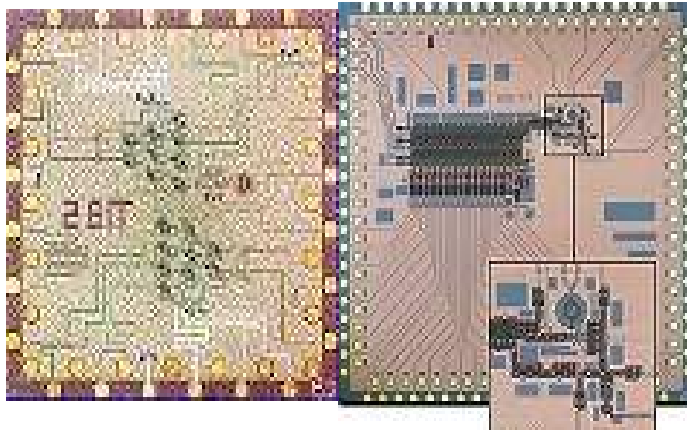
### 3.12 Υπεραγωγία μικροτσίπς (Superconducting microchips)

Η χρήση των υπεραγωγίων στο εσωτερικό κατά την κατασκευή και ειδικά στα μικροτσίπς (**microchip**) θα φέρει αλλαγές εξαιρετικές στην τεχνολογία των Ηλεκτρονικών, ειδικότερα των Υπολογιστών και μιας νέας γενιάς ολοκληρωμένων που θα είναι τα **υπεραγωγία μικροτσίπς**,

(Superconducting microchips).

Ποιες είναι όμως αυτές οι τόσο σημαντικές αλλαγές και πώς θα γίνουν στην τεχνολογία; Η μείωση του μεγέθους των ολοκληρωμένων είναι απαίτηση της τεχνολογίας με την αναζήτηση του μικρότερου και ταχύτερου και ταυτόχρονα την εισαγωγή και άλλων κυκλωμάτων μέσα στον ελάχιστο χώρο του, όπως φαίνεται και από τον ανταγωνισμό των εταιριών κατασκευής **Intel**, **AMD** και άλλων διεθνών ανταγωνιστών.

Άλλωστε η χρήση **επαφών Josephson** αντί των κοινών ολοκληρωμένων (**microchip**) θα



*Σχήμα 3.93. Υπεραγώγιμο μικροσίπ Hypres, Ενσωμάτωση 6000 συνδέσεων Josephson.*

φέρει αύξηση της ταχύτητας ή αύξηση της συχνότητας λειτουργίας σε νέες τιμές όπως για παράδειγμα στα επίπεδα των **petaflops**.

Γιατί όμως θα είναι ωφελημένοι από την χρήση υπεραγωγών στην τεχνολογία οι χρήστες των υπολογιστών; Είναι φανερό ότι στο άμεσο μέλλον πολλά νέα θέματα θα εισαχθούν στον κόσμο των ΗΥ.

### 3.13 Άλλες εφαρμογές των υπεραγωγών

#### **Εφαρμογές της Υπεραγώγιμης Τεχνολογίας σε Εξαρτήματα που Χρησιμοποιούνται από Ραντάρ, Τηλεπικοινωνίες, Διάστημα και Ηλεκτρονικό Πόλεμο.**

Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει την επίδοση από εξαρτήματα σε κρυονικές θερμοκρασίες που πιθανά να έχουν εφαρμογή σε ραντάρ, τηλεπικοινωνίες, διάστημα και στον ηλεκτρονικό πόλεμο. Στοιχεία τα οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν υπεραγώγιμη τεχνολογία περιέχουν ενισχυτές, κεραίες, φίλτρα, μίκτες, πολλαπλασιαστές, ταλαντωτές, δέκτες και υψηλής ισχύος πομπούς. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στο θόρυβο φάσης (FM) και στο διάγραμμα θορύβου. Η Βελτίωση στο διάγραμμα θορύβου για μικροκυματικά εξαρτήματα σαν συνάρτηση των κρυονικών θερμοκρασιών δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:

Κρυονικά ψυγμένοι ενισχυτές που χρησιμοποιούν MESFET συσκευές, έχουν δυνατές εφαρμογές σε τηλεπικοινωνιακά συστήματα, συστήματα παρακολούθησης πυραύλων, και αισθητήρες που εικονογραφούν το διάστημα, διότι η κρυονική λειτουργία όχι μόνο βελτιώνει την επίδοση και την αξιοπιστία αλλά επίσης μειώνει την κατανάλωση ισχύος, μέγεθος και βάρους

Οι ιδανικές κεραίες πρέπει να έχουν απόδοση εκπομπής σε ένα μεγάλο εύρος ζώνης με ελάχιστο βάρος, μέγεθος και κόστος. Οι ασύρματες επικοινωνίες απαιτούν μεγάλης αποδοτικότητας κεραίες προκειμένου να ταιριάζουν σε πυκνές κατοικίες. Ωστόσο μια μικρή κεραία κατέχει μια πολύ μικρή αντίσταση ακτινοβολίας που γενικά σχετίζεται με πολύ υψηλής

επαγωγής στοιχείο. Επειδή η περισσότερη ισχύς διασκορπίζεται η απόδοση ακτινοβολίας μιας μικρής κεραίας είναι υπερβολικά μικρή. Ωστόσο η ανάπτυξη της υπεραγωγίσιμης τεχνολογίας σε στοιχεία ακτινοβολίας θα οδηγήσει σε απόδοση ακτινοβολίας τόσο μεγάλη όσο το 75% σε θερμοκρασία 77K. Η απόδοση μπορεί να αυξηθεί παραπέρα εάν η θερμοκρασία μειωθεί στους 10 με 20 βαθμούς Kelvin αλλά με δαπάνη πολύ μεγαλύτερου κόστους, βάρους και ισχύος. Λόγω της μηδενικής αντίστασης οι εφαρμογές που σχετίζονται με την υπεραγωγίσιμη τεχνολογία προσφέρουν μια ύψιστη απόδοση ακτινοβολίας.

Παραπέρα ανάπτυξη θα βοηθήσει στη μείωση των απωλειών , του βάρους , και του μεγέθους των μικροκυματικών φίλτρων που χρησιμοποιούνται από τα τηλεπικοινωνιακά δορυφορικά συστήματα

### 3.13.1 Υπεραγωγίσιμη Σίγμα-Δέλτα ADC Αρχιτεκτονική που Χρησιμοποιεί Μονής Ροής Κβαντική Τεχνική.

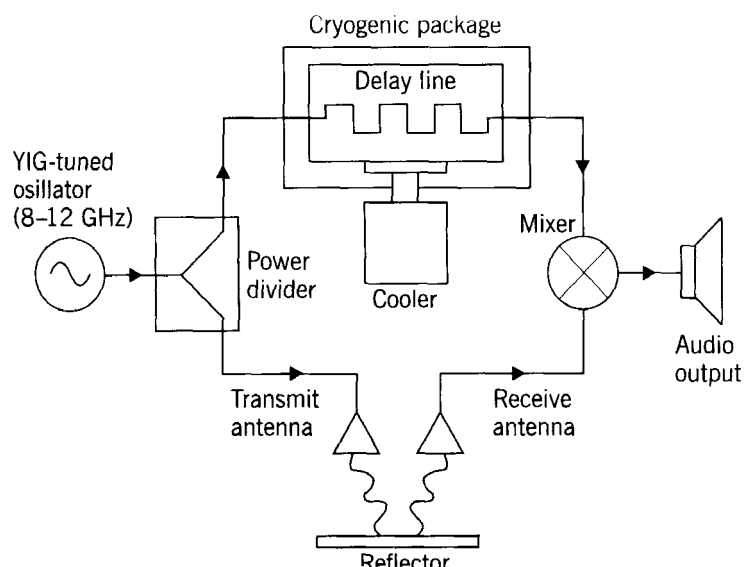
Οι ADC Σίγμα-Δέλτα έχουν κυριαρχήσει στην αγορά για συστήματα υψηλών επιδόσεων που απαιτούν 16-bit ή περισσότερο. Αυτό το επίπεδο επίδοσης είναι εφικτό διαμέσου ενός συνδυασμού αναδειγματοληψίας και ανάδρασης. Υπεραγωγίσιμη μονής ροής κβαντική τεχνολογία είναι ένας έξοχος υποψήφιος για να επεκτείνουμε το εύρος των συσκευών ADC, που απαιτούνται από υψηλών επιδόσεων ραντάρ. Η ανάδραση είναι το κλειδί των επιδόσεων των χαμηλής θερμοκρασίας υπεραγωγίσιμων Σίγμα-Δέλτα ADC συσκευών.

### 3.13.2 Συστήματα Ραντάρ

Ένα σύστημα ραντάρ χρησιμοποιεί διάφορα ακριβά στοιχεία και υποσυστήματα, όπως υψηλής ισχύος πομπούς, κεραίας λήψης και εκπομπής, μίκτες, φίλτρα, και ψηφιακούς και αναλογικούς επεξεργαστές

### 3.13.3 Δυνατότητες Κρυωνικά Ψυγμένων Ραντάρ.

Ένα διάγραμμα ενός κρυωνικά ψυγμένου συστήματος ραντάρ φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Σχήμα 3.94. Διάταξη κρυωνικού συστήματος.

και τα στοιχεία που πρόκειται να ψυχθούν είναι καθαρά εξακριβωμένα. Ψύχοντας τη γραμμή καθυστέρησης, τον ταλαντωτή

## **Περίληψη**

Η ανάπτυξη της υπεραγωγίμης τεχνολογίας σε μικροκυματικά στοιχεία και συσκευές θα βελτιώσει την επίδοση του συστήματος και θα μειώσει την κατανάλωση ισχύος, το βάρος και το μέγεθος. Στοιχεία όπως μίκτες, κεραιές, φίλτρα, γραμμές καθυστέρησης, πολλαπλασιαστές συχνότητας και μετατροπείς A/D έχουν φανεί ότι έχουν σημαντική βελτίωση στην επίδοση τους σε κρουονικές θερμοκρασίες. Όταν χρησιμοποιούνται από συστήματα ραντάρ, διαστημικούς ανιχνευτές, και τηλεπικοινωνιακά συστήματα κρουονικά ψυγμένα στοιχεία θα βελτιώσουν την αξιοπιστία, την αποδοτικότητα, την σταθερότητα και τα επίπεδα θορύβου. Υψηλής ισχύος ραντάρ, εξοπλισμός αεροσκαφών και βασισμένα σε δορυφόρους υψηλής ευκρίνειας συστήματα θα κερδίσουν τα περισσότερα από κρουονικά ψυγμένες συσκευές και εξαρτήματα.

### **3.13.4 Εφαρμογές της Υπεραγωγίμης Τεχνολογίας σε Ηλεκτροοπτικά Στοιχεία και Συστήματα.**

Αυτό το κεφάλαιο εστιάζει τις εφαρμογές της υπεραγωγίμης τεχνολογίας σε ηλεκτροοπτικά (HO) στοιχεία και συστήματα τόσο για εμπορική όσο και για στρατιωτική χρήση. Βελτίωση στις επιδόσεις των HO στοιχείων δια μέσου του συνδυασμού της υπεραγωγίμης τεχνολογίας αναπτύσσεται εκτενώς.

### **3.13.5 Ανιχνευτές Φωτονίου, Κβαντικοί και Οπτικοί**

Αυτό το κεφάλαιο ερευνά την βελτίωση της επίδοσης σε φωτονικούς ανιχνευτές, σε κβαντικούς ανιχνευτές, και άλλους οπτικούς ανιχνευτές όταν λειτουργούν σε κρουονικές θερμοκρασίες. Οι περισσότεροι φωτονικοί ανιχνευτές δείχνουν βελτίωση της λειτουργίας τους σε μεγαλύτερες κρουονικές θερμοκρασίες. Τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας από εμπορικά διαθέσιμους φωτονικούς ανιχνευτές φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

### **3.13.6 Ανιχνευτές ΥΜΥ (Υπεραγωγός-Μονωτής-Υπεραγωγός)**

Ένας υπεραγωγός-μονωτής-υπεραγωγός είναι το καλύτερο εργαλείο για μελέτη του μετασχηματισμού Fourier στην περιοχή των 300 έως 1000GHz περιοχή συχνοτήτων. Η συμπεριφορά της βασισμένης στο νιόβιο επαφής ΥΜΥ και των υπεραγωγίμων κυκλωμάτων κοντά στη συχνότητα χάσματος είναι πρωταρχικής σημασίας. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο διείσδυσης γύρω από τη συχνότητα φάσματος είναι πλήρως ορισμένη από το επιφανειακό βάθος. Ωστόσο στην περιοχή γύρω από τη συχνότητα χάσματος, υπάρχει μια μετάβαση γύρω από την υπεραγωγίμη και την κανονική κατάσταση. Η επίδοση των ΥΜΥ ανιχνευτών εξαρτάται από την συχνότητα χάσματος, το επιφανειακό βάθος, το βάθος διείσδυσης London και τη θερμοκρασία λειτουργίας.

### **3.13.7 Ημιαγωγήμα Λείζερ**

Βελτίωση στην επίδοση ενός κρουονικά ψυγμένου ημιαγωγίμου λείζερ μελετάται σε αυτό το τμήμα. Τα συστήματα ημιαγωγίμων λείζερ που λειτουργούν στην περιοχή 1.8 με 2.1  $\mu\text{m}$  έχουν δυνατές εφαρμογές στην οπτική επικοινωνία, στη χειρουργική ματιών, και στην ανάλυση φάσματος.

### 3.13.8 Κρυωνικά Ψυγμένοι Ημιαγώγιμα Λείζερ

Σημαντική βελτίωση στην απόδοση είναι αναμενόμενη από τα κρυωνικά ψυγμένα InGaAsP/InP ημιαγώγιμα λείζερ που λειτουργούν περίπου στα 2μm. Τα λείζερ που λειτουργούν γύρω από αυτά τα μήκη κύματος είναι πιο ελκυστικά για ιατρικές χρήσεις, για ασφαλή για τα μάτια φωτισμό, στερεάς φύσης λείζερ και στρατιωτικές εφαρμογές.

### 3.13.9 Διοδικά Λείζερ Στερεάς Κατάστασης

Τα διοδικά λείζερ στερεάς κατάστασης είναι συμβατά με το να παράγουν υψηλότερα επίπεδα οπτικής ισχύς σε μεγαλύτερα μήκη κύματος

### 3.13.10 Κάμερα Υπέρυθρης Απεικόνισης

Μια κάμερα υπέρυθρης απεικόνισης που μπορεί να αντιλαμβάνεται φως 8,5μm έχει δυνατές εφαρμογές στην ασφάλεια: επιτήρηση, πλοήγηση, έλεγχος πτήσης, πρόιμη προειδοποίηση, ανίχνευση ηλεκτρικών ή μηχανικών βλαβών σε σταθμούς πυρηνικής ενέργειας, μετασχηματιστές, κυκλώματα και διακόπτες: και απεικόνιση σε ελαττώματα δομών. Ο υπέρυθρος ανιχνευτής είναι βασισμένος σε μια

### 3.13.11 Άλλα Υπέρυθρα Συστήματα

Άλλα υπέρυθρα συστήματα είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στη νυχτερινή όραση και στα συστήματα επιτήρησης για στρατιωτικές και εμπορικές εφαρμογές. Η επίδοσή τους εξαρτάται από τον αριθμό των απασχολούμενων ανιχνευτών, την ευαισθησία από τους ανιχνευτές και την θερμοκρασία λειτουργίας. Μια διάταξη ανιχνευτή Hg: Cd: Te που περιέχει επτά κρυωνικά ψυγμένα (77K) στοιχεία ανιχνευτών παρέχει λογικά καλές επιδόσεις στην περιοχή από 8 μέχ.

### 3.13.12 Δέκτης με Τεχνολογία Υπεραγωγού-Μονωτή-Υπεραγωγού

Οι κρυωνικά ψυγμένοι ΥΜΥ δέκτες παρέχουν βέλτιστη επίδοση πάνω σε μεγάλο αριθμό από μπάντες διάδοσης από 100 μέχρι 800 GHz. Ωστόσο, αυτοί οι δέκτες έχουν μερικά προβλήματα όπως υψηλότερο θόρυβο, κβαντικό θόρυβο, και θόρυβο Josephson. Ο θόρυβος μπορεί να μειωθεί.

### 3.13.13 Υπέρυθροι Τηλεπικοινωνιακοί Πομποί που Χρησιμοποιούν Κρυωνικά Ψυγμένες Διόδους Εκπομπής Φωτός

Οι διόδοι εκπομπής φωτός (LEDs) προσφέρουν ένα υψηλό ρυθμό δεδομένων για τη μεταφορά που χρησιμοποιείται σε υπέρυθρα συστήματα μετάδοσης. Ο υπέρυθρος πομπός χρησιμοποιεί μια σειρά από κρυωνικά ψυγμένα GaAs LEDs. Η εκπομπή φωτός που λαμβάνει χώρα στη δίοδο είναι αποτέλεσμα της εκπομπής ενέργειας λόγω της ένωσης των ηλεκτρονίων.

### 3.13.14 Υπεραγωγήμη Μικροσκοπία Χρησιμοποιώντας Ανίχνευση με Squids.



Μια σχεδίαση διάταξης μικροσκοπίας χρησιμοποιώντας υπεραγώγιμη ανίχνευση με SQUIDs είναι βασισμένη στο κρίσιμο στοιχείο SQUID, που πρέπει να λειτουργεί σε συγκεκριμένη κρυωνική θερμοκρασία για μέγιστη ανάλυση.

### **3.13.15 Εφαρμογές της Υπεραγώγιμης Τεχνολογίας σε Γεννήτριες, Κινητήρες και Γραμμές Μεταφοράς.**

Οι εφαρμογές της υπεραγώγιμης τεχνολογίας σε γεννήτριες, κινητήρες, συστήματα προώθησης και γραμμές μεταφοράς θα μελετηθούν σε αυτό το κεφάλαιο.

Μελέτες που έλαβαν χώρα στις αρχές της δεκαετίας του 1970 δείχνουν ότι η ανάπτυξη της υπεραγώγιμης τεχνολογίας σε αυτά τα συστήματα προσφέρει σημαντική μείωση σε βάρος, σε μέγεθος και κόστος, και αξιοσημείωτη βελτίωση σε απόδοση. Τα μέγιστα οφέλη αυτής της τεχνολογίας μπορούν να αξιοποιηθούν στα συστήματα προώθησης πλοίων, συστήματα ηλεκτροδυναμικής αιώρησης, και υψηλής ισχύος υπερτροφοδοτούμενες γεννήτριες. Αυτά τα πλεονεκτήματα οφείλονται σε δυο ιδιότητες:

1. Οι υπεραγωγοί μεταφέρουν τεράστια ρεύματα χωρίς καμιά απώλεια και ελαχιστοποιούν το σίδερο σε μερικά μέρη από τη μηχανή οπότε και μειώνεται το βάρος και το μέγεθος.
2. Οι υπεραγωγοί μπορούν να παράγουν μεγάλης πυκνότητας μαγνητικές ροές που θα οδηγήσουν σε αξιοσημείωτη μείωση στο φυσικό μέγεθος του ηλεκτρικού εξοπλισμού.

### **3.13.16 Υπεραγώγιμες Γεννήτριες για Αεροκίνητες Εφαρμογές.**

Πρωταρχικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από την εταιρία Westinghouse έδειξαν ότι ο σχεδιασμός αεροκίνητης υπεραγώγιμης γεννήτριας πρέπει να αναπτύξει περιστρεφόμενη υπεραγώγιμη πλέξη από πολλά νήματα νιοβίου τιτανίου NbTi η οποία πρέπει να έχει τοποθετηθεί μέσα στη δομή του ρότορα. Πρωτότυπες γεννήτριες της τάξης από 1 μέχρι 20-MVA λειτούργησαν επιτυχώς στις Ηνωμένες πολιτείες στα τέλη του 1980. Η Westinghouse κατασκεύασε μια 5-MVA γεννήτρια υπεραγώγιμη για αεροναυτικές εφαρμογές, που ανέπτυξε αξιόπιστα δεδομένα κάτω από συνθήκες κανονικής λειτουργίας.

## **Βιβλιογραφία**

- 4.1 Paul Michael Grant. Superconducting Lines for the Transmission of Large Amounts of Electrical Power Over Great Distances: Garwin-Matisso Revisited Forty Years Later.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 17, No 2, June 2007.
- 4.2 P. M. Grant, “Cryo-delivery systems for the co-transmission of chemical and electrical power,”** *Adv. Cryo. Eng.*, 2006.
- 4.3 E. B. Forsythe, Supercon. Sci. Technol.** 6, 699 (1993).
- 4.4 R. M. Bozorth, H. J. Williams and D. D. Davis,** Phys. Rev. Letters **5**, 148 (1960).
- 4.5 J. E. Kunzler and B. T. Matthias,** US Patent 3, 281,736, October 25, (1966).
- 4.6 T. G. Berlincourt and R. R. Hake,** Bull. Am. Phys. Soc. **7**, 408 (1962).
- 4.7 E. B. Forsythe,** Supercon. Sci. Technol. **6**, 699 (1993).
- 4.8 R.L.Garwin and J.Matisso, Superconducting lines for the transmission of large amounts of electrical power over great distances,** Proc. IEEE, vol.55, p.538, 1967.
- 4.9 C.P. Bean *et al.*, A research investigation the factors that affect the superconducting properties of materials** NTIS, GE Rep. AD480235, Nov.15,,1965.
- 4.10 LANL dc Cable Report; see also DOE/Philadelphia Electric Company dc Distribution System Study;** both reports available from DOE.
- 4.11 F. J. Edeskuty *et al.*, dc Superconducting power transmission line project at LASL US DOE Division of Electric Energy Systems,** Progress Rep. 24, Nov. 1, 1972–Sep. 30, 1979 , (Final, available from NTIS).
- 4.12 D. E. Daney and R. H. Hammond,** NIST Interim Rep. 27.5.05-75-2, Apr. 1975.
- 4.13 T. P. Beales *et al.*, “A dc transmission line using high-temperature superconductors,”** *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 9, p. 43, 1995.
- 4.14 S. M. Schoenung, W. V. Hassenzahl, and P. M. Grant, System study of long distance low voltage transmission using high temperature superconducting cable** EPRI Rep. WO8065-12, Mar. 1997.
- 4.15 J.C.L.Chow,P.C.W.Fung,C.C.Lam and H.M.Shao. Observation of intergrowth structures of Hg-1212, Hg-1223 and Hg-1234 phases in a nominal Hg-1223 ceramic superconductor.**1995 *Supercond. Sci. Technol.* 8,887-893.
- 4.16 H. Yamasaki, Y. Nakagawa, Y. Mawatari and B. Cao.Preparation and magnetic properties of Re-doped HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> superconductors.** Physica C Superconductivity Volume 273, Issues 3-4, January 1 1997, Pages 213-222.
- 4.17 K. Kishio, J. Shimoyama, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, O. Chmaissem and J.D. Jorgensen.** *Adv. Supercond.* **8** (1995), p. 279.
- 4.18 H. Yamasaki, Y. Nakagawa, Y. Mawatari and B. Cao.** *Physica C* **273** (1997), p. 213.
- 4.19 N. Sakamoto, S. Noguchi, T. Akune and Y. Matsumoto.** *Physica C* **372–376** (2002), p. 1876.
- 4.20 T. Akune, S. Noguchi, K. Mawatari, N. Sakamoto and Y. Matsumoto.** *Physica C* **357–360** (2001), p. 240.
- 4.21 T. Akune, N. Yamada, N. Sakamoto and Y. Matsumoto.** *Physica C* **392–396** (2003), p. 386.
- 4.22 P. Schilbe, I. Didschuns, K. Lüders, G. Fuchs, M. Baenitz, K.A. Lokshin, D.A. Pavlov, E.V. Antipov and H.R. Khan.** *Physica C* **372–376** (2002), p. 1865.
- 4.23 L. Fàbrega, A. Sin, A. Calleja and J. Fontcuberta.** *Phys. Rev. B* **61** (2000), p. 9793.

- 4.24 T. Matsushita, T. Fujiyoshi, K. Toko and K. Yamafuji. *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990), p. 2039.
- 4.25 P. M. Grant, “The supercable: dual delivery of chemical and electrical power,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 15, p. 1810, 2005.
- 4.26 P. M. Grant, “Cryo-delivery systems for the co-transmission of chemical and electrical power,” *Adv. Cryo. Eng.*,
- 4.27 **International Energy Outlook 2004**. Published by Energy Information Agency of the US Department of Energy, (<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/highlights.pdf>).
- 4.28 P. M. Grant, “Will MgB<sub>2</sub> Work?” *The Industrial Physicist*, October–November, 2001, p.22.
- 4.29 P. M. Grant, “Hydrogen Lifts Off – With a Heavy Load,” *Nature* 424, 129 (2003).
- 4.30 P. M. Grant, “Energy for the City of the Future,” *The Industrial Physicist*, February – March, 2002, p. 22.
- 4.31 C. Starr, “National Energy Planning for the Future: The Continental SuperGrid,” *Nuclear News*, February, 2002, p. 31.
- 4.32 J. R. Bartlit, F. J. Edeskuty and E. F. Hammel, “Multiple Use of Cryogenic Fluid Transmission Lines,” *Proc. ICEC4*, Eindhoven, 24/26 May 1972.
- 4.33 P. M. Grant, “The SuperCable: Dual Delivery of Chemical and Electric Power,” *IEEE Trans. Appl. Supercon.* 15, 1810 – 1813 (2005).
- 4.34 For complete background on past, ongoing and future activities on the SuperCable concept, visit (<http://www.w2agz.com/SuperGrid>)
- 4.35 <http://www.mackenziegasproject.com>.
- 4.36 S. M. Schoenung, W. V. Hassenzahl and P. M. Grant, “System Study of Long Distance Low Voltage Transmission Using High Temperature Superconducting Cable,” EPRI Report WO8065-12, March, 1997.
- 4.37 S. Foner and T. P. Orlando, *MIT Tech. Rev.*, Feb/Mar 1988, p.36.
- 4.38 D. E. Daney, et al., *Proc. Applied Superconductivity Conference*, Baltimore, 1966, appearing this issue.
- 4.39 Willis, J. O.; Arendt, P. N.; Foltyn, S. R.; Jia, Q. X.; Groves, J. R.; DePaula, R. F.; Dowden, P. C.; Peterson, E. J.; Holesinger, T. G.; Coulter, J. Y.; Ma, M.; Maley, M. P.; Peterson, D. E. **Advances in YBCO-coated conductor technology.** *Physica C*, Volume 335, Issue 1-4, p. 73-77. (c) 2001 Elsevier Science B.V.
- 4.40 K. Tachikawa, Y. Koyata, T. Nakaze, T. Tsuyuki, M. Kawanabe, Tokai University; T. Takeuchi, National Optimization of the Sn-Ta Sheet Composition in Jelly Roll Processed (Nb,Ta)<sub>3</sub>Sn. Wires Materials Sessions, 28/8/2006-1/9/2006/ACS 2006/Applied Superconductivity Conference, Inc.
- 4.41 Enis Tuncer,, Yuri L. Zuev, Isidor Sauers *Senior Member, IEEE*, D. Randy James and Alvin R. Ellis. **IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY**, in HTS power cables.
- 4.42 C. Xu, L. Zhou, J. Y. Zhou, and S. Boggs, .High frequency properties of shielded power cable part 1: Overview of mechanisms., *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 21, no. 6, pp. 24.28, 2005.

- 4.43 C. Xu and S. Boggs, **.High frequency properties of shielded power cable part 2: Sources of error in measuring shield dielectric properties.**, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 22, no. 1, pp. 7.13, 2006.
- 4.44 G. Mugala, R. Eriksson, U. G"afvert, and P. Petterson, **.Measurement technique for high frequency characterization of semi-conducting materials in extruded cables.** *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 3, pp. 471.480, 2004.
- 4.45 L.-M. Zhou and S. Boggs, **.Effects of shielded distribution cable on very fast transients.** *IEEE Trans. Power Deliver.*, vol. 15, no. 3, pp. 857.863, 2000.
- 4.46 K. F. Schoch, Jr., T. V. Oommen, A. I. Bennett, H. E. Saunders, R. R. Burghardt, J. D. B. Smith, A. H. Cookson, R. E. Voshall, W. N. Kennedy, E. M. Fort, and B. Robbins, **.Assesment of conducting polymer applications in power equipment technology.** Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge TN, Tech. Rep. ORNL/Sub/87-SA681/1, 1991, available to the public from the National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Rd., Spring\_eld, VA 22161.
- 4.47 K.-M. J"ager and L. Lindbom, **.The continuing evolution of semiconductivematerials for power cable applications.**, *IEEE Insul. Mag.*, vol. 21, no. 1, pp. 20.34, 2005.
- 4.48 W. Lee, **.A study of electric stress enhancement part1: Implication in power cable design.**, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 6, pp. 976.982, 2004.
- 4.49 W. Lee **.A study of electric stress enhancement part 2: Enhancement on semiconductive shields.**, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 11, no. 6, pp. 983.989, 2004.
- 4.50 E. Tuncer, **.Signs of low frequency dispersions in disordered binary dielectric mixtures (\_fty\_ \_fty).** *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 334.342, 2004, (*Preprint cond-mat/0403244*).
- 4.51 R. Sillars, **.The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes.**, *Journal of Institution of Electrical Engineers*, vol. 80, pp. 378.394, 1937.
- 4.52 **Scotch<sup>TM</sup> 13 Electrical Semi-conducting Tape**, 3M Electrical Products Division, Austin TX, <http://www3.3m.com/catalog/>.
- 4.53 E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., ***Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications***, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- 4.54 E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, and S. M. Gubanski, **.Dielectric mixtures: electrical properties and modeling.** *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insul.*, vol. 9, no. 5, pp. 809.828, 2002, (*Preprint cond-mat/0111254*).
- 4.55 E. Tuncer, **A formula for dielectric mixtures.** *Phil. Mag. Lett.*, no. 6, pp. 269.275, 2005, (*Preprint cond-mat/0503710*).
- 4.56 E. Tuncer, **Structure/property relationship in dielectric mixtures: application of the spectral density theory.**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 223. 234, 2005, (*Preprint cond-mat/0403468*).
- 4.57 **IEEE Standard for Exposed Semiconducting Shields on High-Voltage Cable Joints and Separable Insulated Connectors**, Ieee std 592-1990 ed., The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., NY, 1991. *Fig. 1. The sketches on the left and right illustrate the conventional and superconducting power cables. The labels co, sc, se, in and bg denotethe conductor wire, superconducting wire, semiconducting material, dielectric (insulation) and butt-gap (liquid nitrogen), respectively.*

- 4.58 **Y. Nanao and N. Maki. Fundamental Design and Parameter Optimization Study of HTS Generators for Co-Generation Systems.** IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY. 2007, accepted.
- 4.59 **David I Eromon, Ph.D, Assistant Professor, Department of Electronics, Computer and Information Technology, North Carolina A&T State University, Greensboro, NC 27411, USA; High Temperature Superconducting (HTS) Generator Field Coil System Fault Analysis** Journal of Engineering Computing and Architecture, Volume 1, Issue 2. 2007.
- 4.60 **G. Snitchler, B. Gamble, Swarn, and S. Kalsi, “The performance of a 5 MWhigh temperature superconductor ship propulsion motor,”** *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 15, no. 2, pp. 2206–2209, Jun. 2005.
- 4.61 **M. Frank, J. Fraunhofer, P. Hasselt, W. Nick, H. Neumueller, and G. Nweowski, “Large-term operational experience with first siemens 400 kW HTS machines in diverse configurations,”** *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 13, no. 2, pp. 2120–2123, Jun. 2003.
- 4.62 **N. Maki, T. Takao, S. Fuchino, H. Hiwasa, M. Hirakawa, K. Okumura, M. Asada, and R. Takahashi, “Study of practical applications of HTS synchronous machines,”** *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 15, no. 2, pp. 2166–2169, Jun. 2005.
- 4.63 **S. K. Baik, M. H. Sohn, E. Y. Lee, Y. K. Kwon, Y. S. Jo, T. S. Moon, H. J. Park, and Y. C. Kim, “Design considerations for 1MWclass HTS synchronous motor,”** *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 15, no. 2, pp. 2202–2205, Jun. 2005.
- 4.64 **H. Oso and N. Maki, “Fundamental design and parameter optimization study of HTS superconducting generators,”** in *ICEMS*, Nov. 2004.
- 4.65 **Nanao, Y. Maki, N. Fundamental Design and Parameter Optimization Study of HTS Generators for Co-Generation Systems.** Applied Superconductivity, IEEE Transactions on, June 2006, Volume: 16, Issue: 2 p. 1485- 1488.
- 4.66 **Lewis, Clive Muller, Jens. Member, IEEE, Convertteam Ltd, Rugby, U.K. A Direct Drive Wind Turbine HTS Generator.** Power Engineering Society General Meeting, 2007. IEEE. 24-28 June 2007, p.: 1-8. ISSN: 1932-5517.
- 4.67 **J. Kellers, “Reliable commercial HTS wire for power applications”** Presented at EUCAS Copenhagen, 26–30 August 2001.
- 4.68 **Z Han, P Boden, W G Wang, M D Bentzon, Skov-Hansen P, Goul J, Vase P 1999** *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 2537–40, 2001.
- 4.69 **N J Kelley, C Wakefield, M Nassi, P Corsaro, S Spreafico, D W Von Dollen, J Jipping,** *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 2461–6.
- 4.70 **Stovall J P, Demko J A, Fisher P W, Gouge M J, Lue J W, Sinha U K, Armstrong J W, Hughey R L, Lindsay D and Tolbert J C 2001** *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 2467–72.
- 4.71 **Will`en D “Installation and operation of a 2 kA(rms) HTS power cable in a public utility grid”** Presented at EUCAS Copenhagen, 26–30 Aug. 2001.
- 4.72 **Therond P H, Levillain C, Picard J F, Bugnon B, Zeuger H, H`ornfeldt S, Fogelberg T, Papst G and Bonmann D 1998** *Cigr`e 37th Session Paper 12-302* (30 Aug.–5 Sept. 1998).
- 4.73 **Runde M and Magnusson N 2001 Induction heating of aluminium billets using superconducting coils** 2002 *Physica C* at press.

- 4.74 Magnusson N and Hornfeldt S 1998 Rev. Sci. Instrum. 69, 3320–5.
- 4.75 Magnusson N, Schönborg N, Wolfbrandt A and Hornfeldt S 2001 Physica C 354, 197–201.
- 4.76 Rabbers J J, ten Haken B and ten Kate H H J 2001 Rev. Sci. Instrum. 72, 2365–73.
- 4.77 Ashworth S P and Suenaga M. 2001 Cryogenics 41, 77–89.
- 4.78 Bean C P 1964 Rev. Mod. Phys. 36, 31–9.
- 4.79 Ashworth S P and Suenaga M. 2000 Physica C 329, 149–59.
- 4.80 Magnusson N. 2001 Physica C 349, 225–34.
- 4.81 Wolfbrandt A, Magnusson N and Hornfeldt S 2001 Temperature dependence of AC losses in a BSCCO/Ag tape exposed to AC magnetic fields in different orientations 2002 Physica C at press.
- 4.82 Ten Haken B, Rabbers J J and ten Kate H H J 2002 Physica C at press.
- 4.83 Al-Mosawi M K, Beduz C, Yang Y, Webb M and Power A. 2001 IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), Vol. 11, p. 2800–3.
- 4.84 Godeke A, Shevchenko O A, Rabbers J J, ten Haken B, Spoorenberg C J G, Klein Schiphorst P, Damstra G C and ten Kate H H. J. 2001 IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), Vol. 11, p. 1570–3.
- 4.85 Carr W. J. 1979 IEEE Transactions on Magn. 15, 240–3.
- 4.86 Magnusson N and Hornfeldt S. 1999 IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), vol. 9, p. 785–8.
- 4.87 Norris W. T. 1970 J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 489–507.
- 4.88 J. W. Lue, M. S. Lubell, D. Aized, J. M. Campbell, and R. E. Schwall, “Spontaneous quenches of a high temperature superconducting pancake coil,” IEEE Transactions on Magn., vol. 32, no. 4, pp. 2613–2616, Jul. 1996.
- 4.89 O. Tsukamoto, J. Chen, and S. Akita, “Stability characteristics of fully superconducting and damperless generator connected to power grid,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), vol. 3, no. 1, pp. 377–380, Mar. 1993.
- 4.90 J. L. Smith, J. L. Kirtley, S. Sunder, and S. Umans, “Performance of MIT 10MVA superconducting generator rotor,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), vol. 5, no. 2, pp. 445–448, Jun. 1995.
- 4.91 American National Standard Requirements for Synchronous Machines, ANSI C50.
- 4.92 E. Vassent, G. Meunier, A. Foggia, and G. Reyne, “Simulation of induction machine operation using a step by step finite element method coupled with circuits and mechanical equations,” IEEE Transactions on Magn., vol. 27, no. 11, pp. 5232–5234, Nov. 1991.
- 4.93 yasuo kanamori, masato yamada, kiyoshi hasegawa, hideyuki nakamura, masanori arata, and mariko nishimura Tentative Design and Evaluation of a High-Temperature Superconducting Generator 1 Kansai Electric Power Co., Japan 2 Toshiba, Japan Electrical Engineering in Japan, Vol. 141, No. 1, 2002 Translated from Denki Gakkai Ronbunshi, Vol. 121-B, No. 10, October 2001, pp. 1296–1302.
- 4.94 Toshihisa Funabashi, Kaory Koyangi, Ryuichi Yokoyama. Fault Current Limiter Application to Improve the Dynamic Performance of Dispersed Generation Systems under Voltage Sag. Facts Applications to Improve Power System Dynamic Performance. Panel Session for the IEEE PES T&D Conference 2001. IEEE, 2001.

- 4.95 Parizh, M. Kalafala, A.K. Wilcox, R. Intermagnetics Gen. Corp., Latham NY. Superconducting magnetic energy storage for substation applications**  
IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AC), Jun 1997. Volume: 7, Issue: 2, Part 1p. 849-852.
- 4.96 Ries Neumueller, Comparison of Energy Storage in Flywheels and SMES, Physica C 357-360 (2001) pp.1306-1310.**
- 4.97 Paulo F.Ribeiro, Brian K. Johnson, Mariesa L.Crow, Aysen Arsoy, Yily lu, Energy Storage Systems for Advanced Power Applications, in Proc.of the IEEE, vol.89, no 12, December 2001.**
- 4.98 Scott Richey, Flywheels as Supplement to Batteries on UPS-Benefits of Redundancy and Battery Life Extension, in Proc. Power Quality 2002 Conference, October 29-31, 2002 Rosemont, Illinois.**
- 4.99 Cheung K.Y.C, Cheung S.T.H, Navin De Silvia R.G, Juvonen M.P.T, Singh R, Woo J. J. Large-Scale Energy Storage Systems. Imperial College of London : ISE2, 2002/2003.**
- 4.100 El-Wakil, M.,M. (1984) Powerplant Technology. Mc Graw-Hill, pp.685-689,691-695.**
- 4.101 Wolsky, A., M. (2002). The status and prospects for flywheels and SMES that incorporate HTS. Physica C 372-376, pp.1495-1499.**
- 4.102 Xu Chu, Xiaohua Jiang, IEEE Senior Member, Yongchuan Lai, Xuezhi Wu and Wei Liu. SMES Control Algorithms for Improving Customer Power Quality. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 11, no, March 1 2001.**
- 4.103 V.P. Agalakov *et al.*, Two 0.5 MJ coils SMES system development and test results. In: The Proceedings of the IEA Symposium on Use of Superconductivity in Energy Storage (1994), pp. 141–149.**
- 4.104 Seong KC, Kim HJ, Kim SW, Cho JW, Kwon YK, Hahn SR, Jeon HJ, Yu IK. Fabrication and Test of a 1 MJ SMES System, MT-17 conference, 2001.**
- 4.105 H.M. Jang, S.S. Oh, H.S. Ha, J.W. Cho, D.W. Ha, H.J. Kim, K.C. Seong, Y.K. Kwon, K.S. Ryu and S.H. Kim , 1.5 kA Bi-2223 HTS current lead for SMES magnet. IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), 11 1 (2001), pp. 2547–2550.**
- 4.106 Kim JH, Hahn S-y, Im CH, Kim JK, Jung HK and Hahn SY. Design of 20 kJ HTS SMES system, MT-17 conference, 2001.**
- 4.107 M. Parizh, A. K. Kalafala, and R. Wilcox, “Superconducting magnetic energy storage for substation application,” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), vol. 7, no. 2, June 1997.**
- 4.108 K. Ryu, H. J. Kim, K. C. Seong, J. W. Cho, E. Y. Lee, H. B. Jin, and K. S. Ryu, “Test results of the small model coil for a small-sized superconducting magnetic energy storage device,” IEEE Transactions Magn., vol. 35, no. 5, pp. 4103–4105, 1999.**
- 4.109 K. Ryu, H. J. Kim, K. C. Seong, J.W. Cho, S.W. Kim, Y. K. Kwon, and K. S. Ryu, “Recovery current characteristics of a kA class conductor for a superconducting magnetic energy storage device,” in *2001 Int. Conf. Magnet Technology*, Geneva Switzerland.**
- 4.110 Y. Iwasa and M.W. Sinclair, “Protection of large superconducting magnets: maximum permissible undetected quench voltage,” *Cryogenics*, vol. 20, p. 711, 1980.**
- 4.111 W. Buckles and W. V. Hassenzahl, “Superconducting magnetic energy storage”, IEEE Power Engineering Review, May 2000, pp, 16-20.**

- 4.112 **C. A. Luongo**, “**Superconducting storage systems: an overview**”, IEEE Transactions Magn., vol. 32, no. 4, July 1996, pp. 2214-2223.
- 4.113 **K. P. Juengsl**, “**SMES progress**”, Proceedings of Fifteenth International Conference on Magnet Technology (MT-15), Science Press, 1998, pp. 18-23.
- 4.114 **I. V. Bogdanov, S. S. Kozuh, K. P. Myznikov, P. I. Slahodchikov, V.A. Sytchev, V. V. Sytnik, et al.**, “**Design and test of a high temperature superconductor current lead**”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. IO, no. I, March 2000, pp. 1485-1488.
- 4.115 **I. J. Iglesias, J. Acero and A. Bautista**, “**Comparative study and simulation of optimal converter topologies for SMES systems**”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 5, no. 2, June 1995, pp.254-257.
- 4.116 **I. J. Iglesias, A. Bautista and M. Visiers**, “**Experimental and simulated results of a SMES fed by a current source inverter**”, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 7, no. 2, June 1997, pp. 861-864.
- 4.117 **X. Z. Wu, X. Chu, W. Liu, X. H. Jiang and L. P. Huang**, “**A Harmonics-free SMES system**”, Proceedings of the Third International Power Electronics and Motion Control Conference (IPEMC 2000), International Academic Publishers & World Publishing Corporation, pp.1390-1394.
- 4.118 **H.C. Tay and M. F. Codon**, “**Development of a SMES system as a fluctuating load compensator**”, IEB Roc.-Gener. Transm. Distrib., vol. 145, no. 6, November 1998, pp. 700-708.
- 4.119 **Ailam, El Hadj, Netter, Denis, Lévêque, Jean, Douine, Bruno, Masson, Philippe J., and Rezzoug, Abderrezak**. “**Design and Testing of a Superconducting Rotating Machine.**” IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 17, No. 1, March 2007.
- 4.120 **D. Driscoll, et al**, “**Development Status of a 1000 hp HTS Synchronous Motor**”, Paper -4LE1, presented at the Applied Superconductivity Conference, Virginia Beach, Virginia, September,2000.
- 4.121 **J. D. Edick and R. F. Schiferl**, “**High temperature superconductivity applied to electric motors,**” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS),vol. 2, no. 4, pp. 189–193, 1992.
- 4.122 **D. Aized, B. B. Gamble, A. Sidi-Yekhlef, and J. P. Voccio**, “**Status of the 1,000 hp HTS motor development,**” IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS),vol. 9, no. 4, pp. 1197–1200, 1999.
- 4.123 **S.-H. Kim et al.**, “**Development and test of an HTS induction generator,**”IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), vol. 11, no. 1, pp. 1968–1971, 2001.
- 4.124 **Jungwook Sim, Myungjin Park, Hyoungwoo Lim, Guesoo Cha, Junkeun Ji and Jikwang Lee**.**Test of an Induction Motor with HTS Wire at End Ring and Bars.** IEEE Transactions on Applied Superconductivity (AS), vol. 13, no.2, JUNE, 2003.
- 4.125 **B. Gamble, et al**, “**The Status of HTS Motors**”, Presented at the IEEE PES Meeting, Chicago, Illinois, July 2002, IEEE, CD ISBN 0-7803-7518-1.
- 4.126 **B.B. Gamble et al**, ‘**Superconductor rotor cooling system**’, US Patent 6,376,943
- 4.127 **Madura, D. et al** ‘**SuperVAR design and factory test results**’, to be presented at the ASNE - Electric Machines Technology Machinery symposium in Philadelphia on 27-29 January 2004.



- 4.128 Bradshaw, D. et al 'Technology evaluation of 10 MVAR HTS synchronous condenser', to be presented at 2004 IEEE PES meeting, Denver, CO.
- 4.129 Eckels, P. et al '5MW HTS ship propulsion motor design and test results ', to be presented at the ASNE - Electric Machines Technology Machinery symposium in Philadelphia on 27-29 January 2004.
- 4.130 AMSC Press Release, 'American Superconductor wins multi-year \$70 Million US Navy contract to design and build HTS electric propulsion motor', March 03 2003, <http://www.amsuper.com/html/newsEvents/news/104669775551.html>.
- 4.131 Heller, Arnie. "A New Approach for Magnetically Levitating Trains--and Rockets", Science & Technology Review, June 1998.
- 4.132 Hood, Christopher P. (2006). Shinkansen, From Bullet Train to Symbol of Modern Japan. Routledge. ISBN 0-415-32052-6.
- 4.133 Moon, Francis C. (1994). Superconducting Levitation Applications to Bearings and Magnetic Transportation. Wiley-VCH. ISBN 0-471-55925-3.
- 4.134 A. Kondoleon, D. Seltzer, R. Thornton, and M. Thompson, "Development of a Large Scale High Speed Wheel Test Facility," *Proceedings of the Third International Symposium on Magnetic Suspension Technology*, NASA Conference Publication 3336, part 2, pp. 523-534, Dec. 13-15, 1995
- 4.135 Marc Thompson, Ph.D. thesis: "High Temperature Superconducting Magnetic Suspension for Maglev," Massachusetts Institute of Technology, April 1997.
- 4.136 M. T. Thompson and R. D. Thornton, "Modeling of HTSC-Based Iron Core Flux-Cancelling Electrodynamics Suspension for Maglev," *Proceedings of the 4th International Symposium on Magnetic Suspension Technology*, NASA Conference Publication, 1997.
- 4.137 M. T. Thompson and A. Kondoleon, "Test Results from a Large Scale, High Speed EDS Maglev Wheel Test Facility," *Proceedings of the 4th International Symposium on Magnetic Suspension Technology*, NASA Conference Publication, 1997.
- 4.138 R. D. Thornton and M. T. Thompson, "Magnetically Based Ride Quality Control for an Electrodynamic Maglev Suspension," *Proceedings of the 4th International Symposium on Magnetic Suspension Technology*, NASA Conference Publication, 1997.
- 4.139 M. T. Thompson, R. D. Thornton and A. Kondoleon, "Scale Model Flux-Canceling EDS Maglev Suspension, Part I: Design and Modeling," IEEE Transactions on Magnetics, vol. 35, no. 3, May 1999, pp. 1956-1963.
- 4.140 M. T. Thompson and R. D. Thornton, "Scale Model Flux-Canceling EDS Maglev Suspension, Part II: Test Results and Scaling Laws," IEEE Transactions on Magnetics, vol. 35, no. 3, May 1999, pp. 1964-1975.
- 4.141 M. T. Thompson and R. D. Thornton "Eddy Current Magnetic Levitation, Models and Experiments," IEEE Potentials, vol. 19, no. 1, Feb./March 2000, pp. 40-44.
- 4.142 M. T. Thompson and R. D. Thornton "Electrodynamic Magnetic Suspension, Models, Scaling Laws and Experimental Results," IEEE Transactions on Education, vol. 43, no. 3, August 2000, pp. 336-342.
- 4.143 B. Biswal, E.A. De Yoe and J.S. Hyde "Reduction of Physiological Fluctuations in FMRI Using Digital Filters" *Magnetic Resonance in Medicine*, 1996, vol. 35, p107-113.

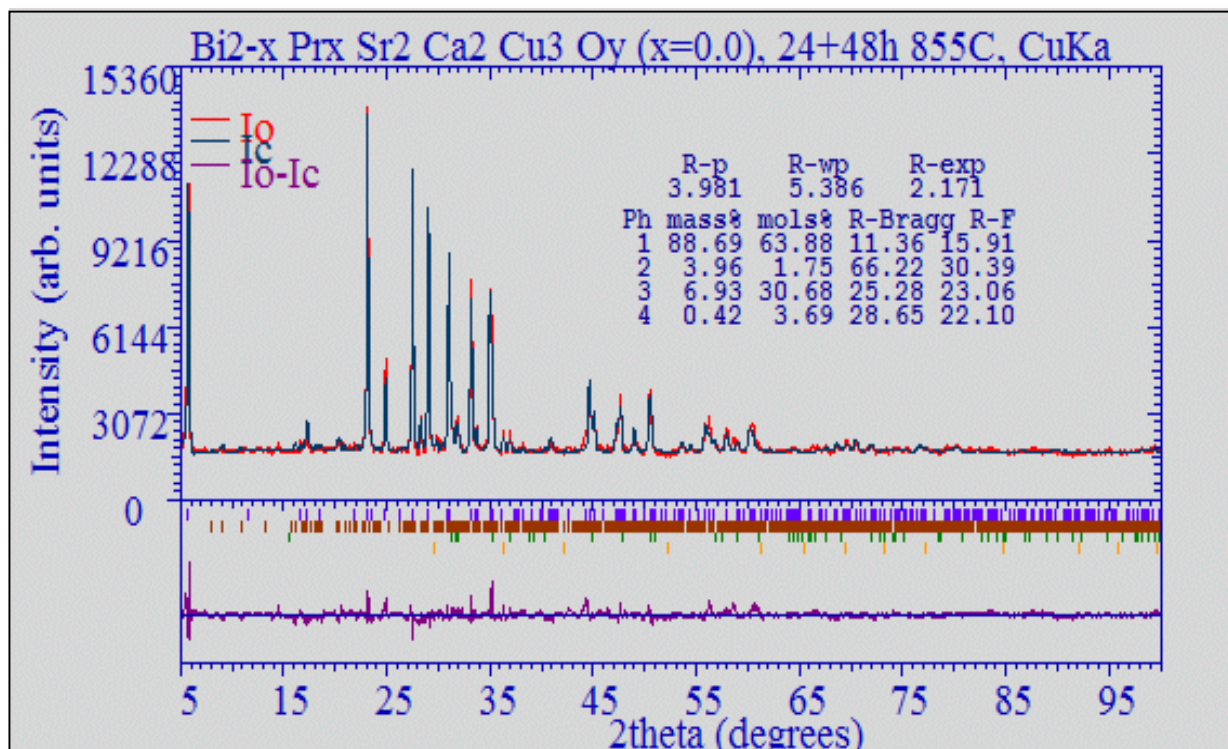
- 4.144 K.H. Chuang and J.H. Chen “IMPACT: Image-based Physiological Artifacts Estimation and Correction Technique for fMRI ”** Magnetic Resonance in Medicine, 2001, vol 46(2), p 344-353.
- 4.145 Dagle, Ingeholm, Haxby “Localization of Cardiac-induced Signal Changes in fMRI”** NeuroImage, 1999, vol 9, p 407-415.
- 4.146 L.R. Frank, R.B. Buxton, E. C. Wong “Detection of Physiological Noise Fluctuations From Undersampled Multislice fMRI Data”** Proc. Intl. Magn. Reson. Med., 1999, p 277.
- 4.147 L.R. Frank, R.B. Buxton, E.C. Wong “Estimation of Respiration-Induced Noise Fluctuations From Undersampled Multislice fMRI Data”** Magnetic Resonance in Medicine, 2001, vol. 45, p 635-644.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

## ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD

### ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ





## 4. ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD

### 4.1 Γενικά

Η μέθοδος *Rietveld (Rietveld-profile analysis)* είναι μια τεχνική προσδιορισμού παραμέτρων πλέγματος και παραμέτρων δομής (κλασματικών συντεταγμένων, θερμικών παραμέτρων, παραγόντων πλήρωσης θέσης κ.ά.) απευθείας από την ολική περίθλαση ακτινοβολίας από δείγματα σκόνης χωρίς να διαχωριστούν οι ανακλάσεις. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε πολυκρυσταλλικά υλικά, παρακάμπτοντας έτσι το πρόβλημα της δυσκολίας ή και της αδυναμίας παρασκευής μονοκρυστάλλων. Η μέθοδος αναπτύχθηκε αρχικά για την ανάλυση περίθλασης νετρονίων σε διακριτές γωνίες, αλλά σύντομα επεκτάθηκε σε συνεχείς (βηματικές) μετρήσεις εντάσεων συναρτήσει της γωνίας, με τη χρησιμοποίηση δέσμης παλμικών νετρονίων, που προέρχονται από πυρηνικό αντιδραστήρα. Αργότερα η μέθοδος εμπλουτίστηκε με την επέκτασή της στο χώρο της περίθλασης ακτινοβολίας X και ακτινοβολίας σύγχροτρον.

Η μέθοδος *Rietveld*, αυτή καθ'εαυτή, δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό άγνωστων δομών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί γνωστά πρότυπα δομών για τις διάφορες κρυσταλλικές φάσεις που περιέχονται στο υπό μελέτη υλικό. Παρά ταύτα οι τεχνικές για την εξ αρχής ανάλυση (*ab initio*) δομών κρυσταλλικής σκόνης εξελίσσονται ραγδαία και πιθανώς σύντομα να προκύψει η λύση του προβλήματος. Στις διεργασίες αυτές η μέθοδος *Rietveld* αποτελεί την τελευταία διαδικασία της ανάλυσης.

Η σημασία και η χρήση της μεθόδου αυξάνεται όλο και περισσότερο και σήμερα θεωρείται ως η θεμελιώδης τεχνική χαρακτηρισμού πολυκρυσταλλικών υλικών στο πεδίο της Φυσικής, Χημείας, Ορυκτολογίας, Επιστήμης Υλικών κ.ά.

Αν και παρέχονται λιγότερες δομικές πληροφορίες στην περίπτωση περίθλασης κρυσταλλικής σκόνης, οι μεταβλητές παράμετροι που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση *Rietveld* είναι πολύ περισσότερες από εκείνες που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό δομής μονοκρυστάλλου. Στην ανάλυση *Rietveld* εκτός των παραμέτρων δομής, των παραμέτρων πλέγματος και του παράγοντα κλίμακας, επιβάλλεται να προσδιοριστούν επί πλέον το υπόβαθρο, η συνάρτηση μορφής του προφίλ, η προτιμώμενη διεύθυνση προσανατολισμού και το εύρος των ανακλάσεων. Ο αριθμός των προσδιοριστέων παραμέτρων αυξάνει, όταν έχουμε δείγματα αποτελούμενα από δύο ή και περισσότερες φάσεις. Εν τούτοις, η αύξηση του αριθμού των μεταβλητών παραμέτρων δε πρέπει να θεωρείται σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου *Rietveld*. Αντίθετα, με την ανάλυση *Rietveld*, εκτός από τις παραμέτρους δομής, παρέχεται μια σειρά πληροφοριών, όπως για παράδειγμα, ο ακριβής προσδιορισμός των παραμέτρων πλέγματος, το

μέγεθος των ισοτρόπων ή ανισοτρόπων θερμικών παραγόντων, οι παράμετροι μορφής του προφίλ του διαγράμματος και το κλάσμα μάζας των επί μέρους κρυσταλλικών φάσεων. Αρχικά ίσως θα είχαμε την απορία γιατί η μέθοδος αυτή ονομάστηκε *Rietveld* και όχι “προσδιορισμός προφίλ” ή “ολοκληρωμένο πρότυπο προσδιορισμού δομής”. Η απάντηση στην πρώτη ερώτηση δίνεται, αν αναλογιστούμε, ότι ο πρωταρχικός μας σκοπός είναι να προσδιορίσουμε κρυσταλλικές δομές και όχι προφίλ, δεδομένου ότι αυτά που προσδιορίζονται με τη βοήθεια της περίθλασης είναι παράμετροι μοντέλων δομών. Στη δεύτερη ερώτηση η απάντηση έχει σχέση αφενός μεν με την πρακτική πλευρά της χρήσης του τίτλου, αφού ο τίτλος “ολοκληρωμένο πρότυπο προσδιορισμού δομής” είναι δύσχρηστος, αφετέρου δε με τη διάθεση απόδοσης τιμής στο πρόσωπο που επινόησε και ανέπτυξε τη μέθοδο, αφού ο *H. M. Rietveld* με την εργασία του και την απλόχερη βοήθειά του για δύο δεκαετίες ώθησε σε μεγάλο βαθμό τους ερευνητές στην εξαγωγή λεπτομερών κρυσταλλικών δομικών πληροφοριών χρησιμοποιώντας κρυσταλλική σκόνη.

Πρώτος ο *Rietveld* εργάστηκε συστηματικά και αναλυτικά με τη βοήθεια υπολογιστή και αξιοποίησε όλες τις πληροφορίες τις σχετικές με τα πρότυπα δομής υλικών υπό μορφή κρυσταλλικής σκόνης. Ακολούθως δημοσίευσε τόσο τις εργασίες του, όσο και το πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή που χρησιμοποίησε. Στη μέθοδο αυτή οι υπολογισμοί ελαχίστων τετραγώνων συνεχίζονται μέχρι να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή συμφωνία του ολικού πειραματικού (*observed*) αποτελέσματος της περίθλασης και του ολικού υπολογιζόμενου (*calculated*) αποτελέσματος. Το ολικό υπολογιζόμενο αποτέλεσμα είναι η συνισταμένη της συμβολής όλων των επί μέρους αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα προτινόμενα μοντέλα κρυσταλλικής δομής και βασίζεται στα οπτικά φαινόμενα της περίθλασης και σε άλλους παράγοντες, όπως οι παράγοντες δομής, ή οι παράμετροι δομής, που ποικίλουν ανάλογα με το μοντέλο που εμείς επιλέγουμε να εφαρμόσουμε.

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι και η δυνατότητα της συνεχούς βελτίωσης των τιμών των εντάσεων των αλληλοεπικαλυπτόμενων ανακλάσεων, καθώς με τους διαδοχικούς κύκλους ελαχίστων τετραγώνων βελτιώνονται συνεχώς οι παράμετροι των επί μέρους μοντέλων δομών, με αποτέλεσμα να γίνεται σαφέστερος ο διαχωρισμός της έντασης, που αντιστοιχεί στο καθένα από αυτά. Αυτό το χαρακτηριστικό πλεονέκτημα δεν υπάρχει σε άλλες μεθόδους προσδιορισμών δομής που βασίζονται σε δεδομένα κρυσταλλικής σκόνης. Στις μεθόδους αυτές ο καθορισμός όλων των εντάσεων στις αλληλοεπικαλυπτόμενες ανακλάσεις *Bragg* και ο επακόλουθος δομικός προσδιορισμός με τις παραγόμενες εντάσεις *Bragg* εκτελούνται με ανεξάρτητες και χωρίς αλληλεπίδραση διαδικασίες. Από αυτές η διαδικασία του καθορισμού της δομής καλείται ‘*ανάλυση προτύπου*’ και μπορεί να οριστεί σαν μία συστηματική διαδικασία για την δημιουργία ενός προτύπου προφίλ βασισμένου σε κάποιες από τις ανακλάσεις *Bragg*, χωρίς να αναφερθούμε σε κάποιο κρυσταλλικό δομικό μοντέλο.

## 4.2 Συγκέντρωση δεδομένων

Είναι προφανές ότι οι πληροφορίες οι σχετικές με την περίθλαση και τα προτεινόμενα μοντέλα πρέπει να είναι σε ψηφιακή μορφή για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους σημερινούς υπολογιστές. Το αποτέλεσμα της περίθλασης καταγράφεται σε ψηφιακή μορφή, π.χ. σαν αριθμητική τιμή έντασης,  $y_i$ , που αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη γωνία Bragg,  $\theta_i$ . Συνήθως το πλήθος των ζευγών  $y_i, \theta_i$  ή  $y_i, 2\theta_i$  ανέρχεται σε μερικές χιλιάδες, οι δε μετρήσεις προκύπτουν από μια βηματική μεταβολή κάποιου μεγέθους. Τα βήματα ανάλογα με τη μέθοδο μπορούν να καταγράφονται, είτε σε γωνίες σκέδασης,  $2\theta$ , είτε σε κάποια ενεργό παράμετρο, όπως η ταχύτητα (για πληροφορίες χρόνου πτήσεως νετρονίων), ή το μήκος κύματος (για πληροφορίες ακτίνων X). Πάντως, για σταθερό μήκος κύματος τα βήματα μετριοούνται συνήθως σε γωνίες σκέδασης, ενώ η ένταση  $y_i$  σε κάθε βήμα  $i$ , μετριέται είτε άμεσα, στα περιθλασίμετρα με κάποιο κβαντικό ανιχνευτή, είτε έμμεσα με πληροφορίες βηματικού σαρώματος μικροπυκνότητας του φιλμ (π.χ. Guinier).

## 4.3 Μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων

Όπως ήδη ελέχθη για να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ταύτιση του ολικού πειραματικού αποτελέσματος της περίθλασης και του ολικού υπολογιζόμενου αποτελέσματος, γίνονται διαδοχικοί κύκλοι ελαχίστων τετραγώνων. Η προς ελαχιστοποίηση ποσότητα είναι το άθροισμα  $Q_y$ , που δίνεται από τη σχέση:

$$Q_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.1)$$

όπου:

$w_i = 1/y_i$  είναι το στατιστικό βάρος της  $i$  μέτρησης,

$y_i =$  παρατηρούμενη ένταση στο  $i$  βήμα,

$y_{ci} =$  υπολογιζόμενη ένταση στο  $i$  βήμα,

το δε άθροισμα  $Q_y$  επεκτείνεται σε όλα τα δεδομένα των μετρήσεων.

Για την ελαχιστοποίηση της  $Q_y$  χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος των *Newton-Raphson*. Τα στοιχεία της μήτρας των κανονικών εξισώσεων δίνονται από τη σχέση :

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \cdot \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial \xi_j \partial \xi_k} - \frac{\partial y_{ci}}{\partial \xi_k} \cdot \frac{\partial y_{ci}}{\partial \xi_j} \right] \quad (4.2)$$

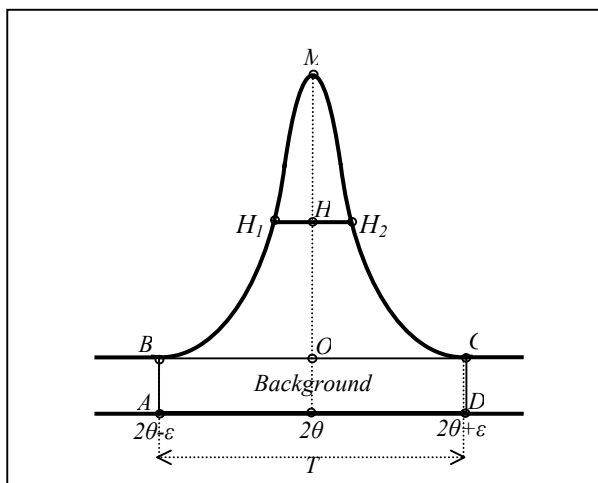


Όπου η  $\xi_k$  παράμετρος προσεγγίζεται με απαλοιφή του όρου

$$(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \quad (4.3)$$

#### 4.4 Ολοκληρωμένη ένταση

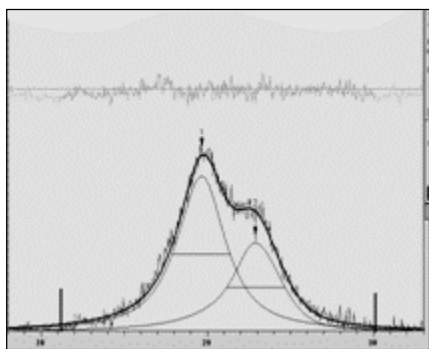
Ένα διάγραμμα περίθλασης σκόνης ενός κρυσταλλικού υλικού μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι άθροισμα μεμονομένων διαγραμμάτων, για το καθένα από τα οποία η κάθε ανάκλαση (Σχήμα.4.1) έχει το δικό της ύψος κορυφής,  $MO$ , τη δική της θέση κορυφής,  $M$ , και το δικό της εύρος,  $H_1H_2$  στο μέσο του ύψους  $MO$ , ενώ η έντασή της αντιστοιχεί στο εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται από το προφίλ της ανάκλασης και το background της. Η ένταση αυτή ονομάζεται ολοκληρωμένη και συμβολίζεται χάριν συντομίας με  $I_K$ , όπου το  $K$  υποδηλώνει τους δείκτες Miller,  $(h,k,l)$ .



Σχήμα.4.1. Ορισμός ολοκληρωμένης έντασης

Όπως είναι γνωστό το  $I_K$  είναι ανάλογο προς το τετράγωνο του μέτρου του παράγοντα δομής,  $F_K$ , δηλαδή

$$I_K \propto |F_K|^2 \quad (4.4)$$



Σχήμα 4.2. Ανάλυση του προφίλ μιας περιοχής σε δύο αλληλοεπικαλυπτόμενες ανακλάσεις

Σε όλα τα μοντέλα περίθλασης σκόνης, με εξαίρεση εκείνα που λόγω της απλότητάς τους δε χρειάζεται να εφαρμοσθεί η μέθοδος *Rietveld*, τα προφίλ κάποιων ανακλάσεων που ανήκουν, είτε στην ίδια, είτε σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις, αλληλοεπικαλύπτονται, έστω και μερικώς (Σχήμα.4.2).

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου *Rietveld* είναι ότι δεν χρειάζεται εκ των

προτέρων καμία προσπάθεια για να κατανεύουμε την παρατηρούμενη ένταση σε συγκεκριμένες ανακλάσεις *Bragg*, ούτε να αναλύσουμε τις επικαλυπτόμενες ανακλάσεις. Απλά χρειαζόμαστε ένα λογικά καλό αρχικό μοντέλο. Η μέθοδος *Rietveld*, αν και κατέχει ένα πολύ σημαντικό μέρος του προγράμματος επίλυσης δομής, δεν αποτελεί από μόνη της μια μέθοδο επίλυσης, αλλά μια μέθοδο προσδιορισμού και βελτίωσης δομής.

## 4.5 Ένταση σε σημείο διαγράμματος σκόνης

Γενικά θεωρούμε ότι σε κάθε τυχαίο σημείο  $i$  αντιστοιχούν πολλές ανακλάσεις *Bragg* οι οποίες συνεισφέρουν στην διαμόρφωση της ολικής τιμής της έντασης  $y_i$ . Οι υπολογιζόμενες εντάσεις  $y_{ci}$  προσδιορίζονται από τις τιμές των παραγόντων δομής, που με τη σειρά τους υπολογίζονται από τα δομικά μοντέλα (είδος και διάταξη ατόμων), με άθροιση των υπολογιζομένων συνεισφορών όλων των γειτονικών ανακλάσεων (μέσα σε μια συγκεκριμένη περιοχή) και του αντιστοίχου υποβάθρου  $y_{bi}$ , σύμφωνα με τον τύπο:

$$y_{ci} = s S_R A \sum_K [L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) L_K P_K] + y_{bi} \quad (4.5)$$

όπου:

$s$  ο παράγοντας κλίμακας (*scale factor*),

$S_R$  μια συνάρτηση που περιγράφει το αποτέλεσμα της **τραχύτητας της επιφάνειας**

$K$  αντιπροσωπεύει τους **δείκτες Miller, (h,k,l)**, μιας ανάκλασης,

$L_K$  περιέχει τους **παράγοντες Lorentz, πόλωσης και πολλαπλότητας**,

$\Phi$  η **συνάρτηση μορφής του προφίλ** της ανάκλασης,

$P_K$  η **συνάρτηση προτιμώμενης διεύθυνσης**,

$A$  ο παράγοντας **απορρόφησης**,

$F_K$  ο παράγοντας **δομής** για την  $K$  ανάκλαση και

$y_{bi}$  η **ένταση του υποβάθρου (background)** στο  $i$  βήμα.

Ο παράγοντας απορρόφησης  $A$ , εξαρτάται γενικά από τη γεωμετρία του οργάνου. Τα συνήθη περιθλασίμετρα σκόνης χρησιμοποιούν επίπεδα δείγματα η δε επιφάνειά τους διατηρείται σε σταθερή σχέση  $\theta-2\theta$  ως προς το διάνυσμα περίθλασης, δηλαδή όταν το δείγμα στρέφεται κατά  $\theta$  ο μετρητής στρέφεται κατά  $2\theta$  γύρω από τον κοινό άξονα του περιθλασιμέτρου. Στα περιθλασίμετρα που έχουν αυτή την Γεωμετρία (*Γεωμετρία Bragg-Brentano*), ο παράγοντας απορρόφησης θεωρείται σταθερός και ανεξάρτητος της γωνίας  $\theta$ , η δε

τιμή του αντιστοιχεί σε εκείνη του επιπέδου δείγματος. Για άλλα γεωμετρικά σχήματα ο παράγοντας απορρόφησης εξαρτάται και από τη γωνία  $\theta$ .

Στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας συνήθως υπάρχουν δύο μήκη κύματος  $\lambda_{Ka1}$  και  $\lambda_{Ka2}$ . Επειδή το συνολικό πειραματικό αποτέλεσμα οφείλεται στη συμβολή των εντάσεων που αντιστοιχούν και στα δύο αυτά μήκη κύματος και επειδή το προφίλ είναι της ίδιας μορφής, για να αποφεύγονται οι διπλοί υπολογισμοί είναι χρήσιμο να δίνεται ο λόγος των δύο εντάσεων, που έχει βρεθεί ότι είναι  $I_{Ka2}/I_{Ka1} \approx 0.5$ . Στα περισσότερα από τα διαθέσιμα προγράμματα υπολογιστών που εφαρμόζουν τη μέθοδο *Rietveld*, υπάρχει πρόβλεψη για την τιμή του λόγου  $I_{Ka2}/I_{Ka1}$ .

Στον πίνακα 4.1a δίδονται τα μήκη κύματος των  $Ka_1$ ,  $Ka_2$ ,  $Ka$ ,  $K\beta$  και τα αντίστοιχα φίλτρα απορρόφησης της  $K\beta$  μερικών εύρηστων αντικαθόδων παραγωγής ακτίνων X, ενώ στον πίνακα 4.1b δίνονται οι σχετικές εντάσεις των  $Ka_2/Ka_1$  και  $K\beta/Ka_1$  για τις ίδιες αντικαθόδους.

**Πίνακας 4.1a.** Μήκη κύματος της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (Int. Tabl. III, 1962)

Αντικαθόδος	Φίλτρο	$Ka_1$	$Ka_2$	$Ka$	$K\beta$
Ag	Pd	0.55936	0.56378	0.56083	0.49701
Mo	Zr	0.70926	0.71354	0.71069	0.63225
Cu	Ni	1.54051	1.54433	1.54178	1.39217
Ni	Co	1.65784	1.66169	1.65912	1.50010
Co	Fe	1.78892	1.79278	1.79021	1.62075
Fe	Mn	1.93597	1.93991	1.93728	1.75653
Cr	V	2.28962	2.29351	2.29092	2.08480

**Πίνακας 4.1b.** Σχετικές εντάσεις των  $Ka_2/Ka_1$  και  $K\beta/Ka_1$  (Int. Tabl. III, 71, 1962)

Αντικαθόδος	Ατομικός αριθμός	$I_{Ka2} / I_{Ka1}$	$I_{K\beta1} / I_{Ka1}$
Ag	47	0.499	0.290
Mo	42	0.499	0.279
Cu	29	0.497	0.200
Ni	28	0.495	0.187
Co	27	0.497	0.160
Fe	26	0.500	0.167
Cr	24	0.515	0.179

Στις παραμέτρους που μπορούν να προσδιοριστούν σε ένα προτεινόμενο μοντέλο, εκτός από τις θέσεις των ατόμων, τους θερμικούς παράγοντες και τους παράγοντες πλήρωσης θέσης, περιλαμβάνονται ακόμη οι παράμετροι του υποβάθρου, οι παράμετροι του πλέγματος, τα γεωμετρικά και τα οπτικά χαρακτηριστικά του οργάνου, η ασυμμετρία, η τραχύτης και η διαφάνεια του δείγματος, η παρουσία αμόρφων φάσεων και τέλος η αύξηση του εύρους των ανακλάσεων, που κατά κύριο λόγο οφείλεται στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του δείγματος.

Η δυνατότητα των σύγχρονων προγραμμάτων *Rietveld* να **εξετάζουν ταυτόχρονα πολλές κρυσταλλικές φάσεις (μέχρι 8 φάσεις)** μας προσφέρει ίσως την πιο αξιόπιστη σύγχρονη μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των φάσεων.

## 4.6 Σημασία των όρων $y_{bi}$ , $\Phi$ , $P_K$ , $F_K$ , $S_R$

### 4.6.1 $y_{bi}$ υπόβαθρο στο βήμα $i$ .

Το υπόβαθρο  $y_{bi}$  (*background*) στο  $i$  βήμα, μπορεί να υπολογιστεί με τρεις τρόπους:

- από ένα πίνακα τιμών του υποβάθρου παρεχόμενο από το χειριστή,
- με γραμμική παρεμβολή μεταξύ  $n$  σημείων που επιλέγονται από τον χειριστή πάνω στο διάγραμμα του δείγματος,
- με τον προσδιορισμό των συντελεστών μιας συγκεκριμένης πολυωνυμικής συνάρτησης υποβάθρου.

Υπάρχει μία διαρκώς αυξανόμενη αντίληψη ότι το υπόβαθρο πρέπει διαρκώς να προσδιορίζεται και όχι να ορίζεται εφάπαξ εκ των προτέρων, εκτός κι αν υπάρχει κάποιος συγκεκριμένος λόγος για το αντίθετο, όπως για παράδειγμα η απλότητα του μοντέλου.

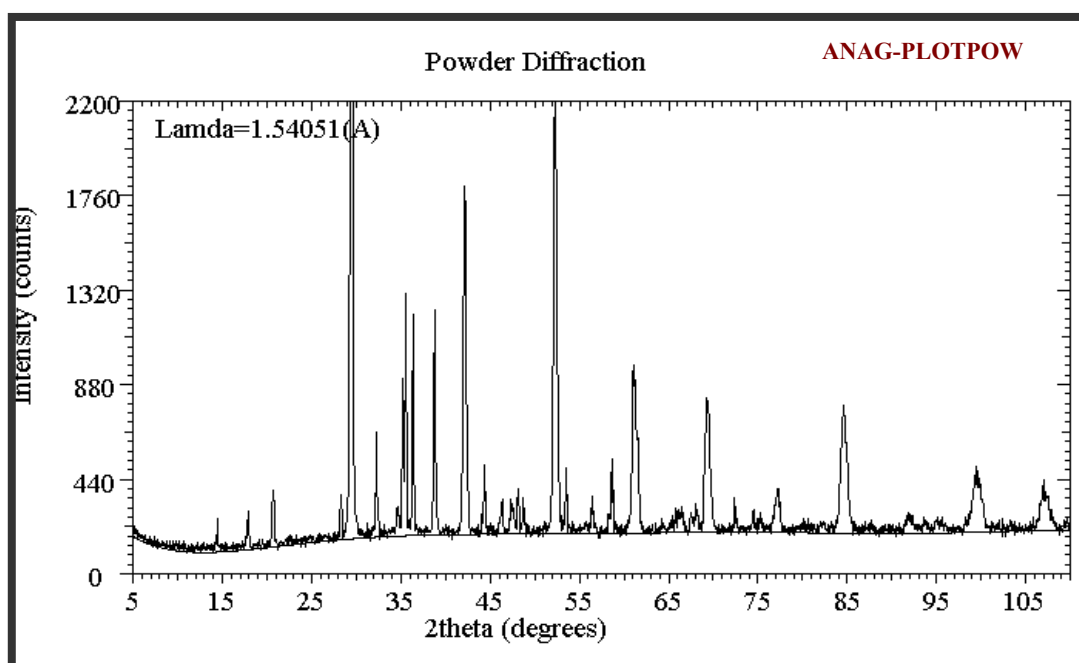
Στην περίπτωση που επιλέγεται να προσδιορίζεται το υπόβαθρο  $y_{bi}$ , θα πρέπει αρχικά να ευρεθεί μια φαινομενολογική συνάρτηση, που να ανταποκρίνεται στις ανάγκες και τις συνθήκες των πειραματικών δεδομένων. Προφανώς η συνάρτηση υποβάθρου θα πρέπει να βασίζεται στη φυσική πραγματικότητα και να περιλαμβάνει διάφορα προσδιορίσιμα μοντέλα, όπως κρυσταλλικά, άμορφα, θερμικές συνεισφορές διάχυσης κ.λ.π.. Μια τέτοια απλή φαινομενολογική συνάρτηση, που είναι χρήσιμη ελλείψει καλύτερης, είναι μία πολυωνυμική συνάρτηση συνήθως πέμπτης τάξης και εκφράζεται με συγκεκριμένο τρόπο στην κάθε περίπτωση. Βασικό πλεονέκτημα της συνάρτησης είναι η ευελιξία που εμφανίζει στον υπολογισμό πλατειών χασμάτων της καμπύλης του υποβάθρου. Η συνάρτηση αυτή δίνεται από τη σχέση :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left( \frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (4.6)$$

όπου

$B_m$  είναι ο σταθερός όρος ( $B_0$ ) και οι πέντε συντελεστές ( $B_1, B_2, B_3, B_4, B_5$ ) του πολυωνύμου και  $BKPOS$  είναι η αρχή του πολυωνύμου και ορίζεται από τον χρήστη στο αρχείο ελέγχου (*input control file, sample.ins*).

Το Σχήμα.4.3 μας δίνει το πολυωνυμικό υπόβαθρο του διαγράμματος πειραματικών δεδομένων, όπως προσδιορίστηκε με αυτόματη επιλογή των σημείων του.



Σχήμα. 4.3. Διάγραμμα σκόνης και απεικόνιση του πολυωνυμικού υποβάθρου (μαύρη γραμμή).

#### 4.6.2 $\Phi$ , συνάρτηση μορφής του προφίλ των ανακλάσεων (shape function)

Η συνάρτηση  $\Phi$  του προφίλ των ανακλάσεων πρέπει να ανταποκρίνεται με αξιοπιστία στην περιγραφή του πειραματικού προφίλ και να διορθώνει τις επιδράσεις που προέχονται από τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου οργάνου (συμπεριλαμβανομένης της ασυμμετρίας των ανακλάσεων), καθώς και του δείγματος, όπως παραμορφώσεις λόγω απορρόφησης (διαφάνεια), μετατόπιση και διεύρυνση του προφίλ των ανακλάσεων λόγω μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Η συνάρτηση που θα χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή του προφίλ των ανακλάσεων επιλέγεται στο αρχείο ελέγχου (*sample.ins*), από μια λίστα συναρτήσεων. Οι αρχές και οι αποδόσεις των περισσότερων από αυτές έχουν συζητηθεί από τους *Young and Wiles (1982)*. Η συνάρτηση *TCHZ* έχει προταθεί και συζητηθεί από τους *Young and Desai (1989)*. Οι συναρτήσεις αυτές για τις διάφορες επιλογές της παραμέτρου *NPROF* του αρχείου ελέγχου είναι οι εξής:

$$NPROF=0 \quad \Phi_G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp \frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \quad \text{Gaussian}(G) \quad (4.7)$$

$$NPROF=1 \quad \Phi_L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \frac{1}{1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}} \quad \text{Lorentzian}(L) \quad (4.8)$$

$$NPROF=2 \quad \Phi_{L1} = \frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^2} \quad \text{Mod 1 Lorentzian} \quad (4.9)$$

$$NPROF=3 \quad \Phi_{L2} = \frac{C_3^{1/2}}{2H_K} \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{3/2}} \quad \text{Mod 2 Lorentzian} \quad (4.10)$$

***NPROF=4*** *Split Pearson VII*

*Low-angle side*

$$\Phi_{P-L} = C_4 \left[ 1 + \left( \frac{1+A}{A} \right)^2 (2^{1/m_L} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m_L} \quad \text{SPVII-L} \quad (4.11)$$

*High-angle side*

$$\Phi_{P-H} = C_4 \left[ 1 + (1+A)^2 (2^{1/m_H} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m_H} \quad \text{SPVII-H} \quad (4.12)$$

Το *A* είναι η παράμετρος ασυμμετρίας και μπορεί να βελτιστοποιηθεί.

Οι παράμετροι μορφής  $m_L$  και  $m_H$  βελτιστοποιούνται ανεξάρτητα, μέσω των παραμέτρων *NA*, *NB* και *NC* μιας συνάρτησης του  $2\theta$ , που εκφράζεται με την σχέση:

$$m_L \text{ ή } m_H = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (4.13)$$

Οι μορφές αυτές των κανονικοποιημένων συναρτήσεων προφίλ *SPVII* ελήφθησαν από τον *Toraya (1986)*.

$$NPROF=5 \quad \Phi_{pV} = \eta\Phi_L + (1-\eta)\Phi_G \quad \text{pseudo-Voigt (pV)} \quad (4.14)$$

**Η παράμετρος μίξης,  $\eta$** , μπορεί να βελτιστοποιηθεί ως μια γραμμική συνάρτηση του  $2\theta$ , όπου οι συντελεστές  $NA$  και  $NB$  είναι παράμετροι προς βελτιστοποίηση:

$$\eta = NA + NB \cdot (2\theta) \quad (4.15)$$

$$NPROF=6 \quad \Phi_{pVII} = \frac{C_5}{H_K} \left[ 1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-m} \quad \text{Pearson VII} \quad (4.16)$$

όπου **η παράμετρος μορφής  $m$**  προσδιορίζεται σαν συνάρτηση του  $2\theta$ , όπως και στην περίπτωση *NPROF=4* με τη σχέση

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (4.17)$$

τα  $NA$ ,  $NB$  και  $NC$  είναι προσδιοριστέες μεταβλητές.

Σημειώστε ότι για  $m=1$  έχουμε  $\Phi_{pVII}=\Phi_L$ , ενώ για  $m=\infty$  έχουμε  $\Phi_{pVII}=\Phi_G$ .

$$NPROF=7 \quad \Phi_{TCHZ} = \eta\Phi_L + (1-\eta)\Phi_G \quad \text{Mod-TCH pV (TCHZ)} \quad (4.18)$$

(Τροποποιημένη συνάρτηση *Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt*, *Thomson et al., 1987*)

Όπου

$$h = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (4.19)$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \quad (4.20)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^3\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_K \quad (4.21)$$

$$\Gamma_G = \left( U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (4.22)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (4.23)$$

$$A=2.69269 \quad B=2.42843 \quad C=4.47163 \quad D=0.07842 \quad (4.24)$$

**Σημείωση 1:** Το  $\Gamma$  που χρησιμοποιείται στις ανωτέρω σχέσεις είναι απλώς ένα σύμβολο σχετιζόμενο με το εύρος του προφίλ και δεν πρέπει να συγχέεται με την *gamma function*, που συμβολίζεται ως  $\Gamma(\ )$  στον ορισμό των σταθερών κανονικοποίησης  $C_4$  και  $C_5$ , στις συναρτήσεις PVII.

**Σημείωση 2:** Η τροποποίηση της συνάρτησης συνίσταται στην εισαγωγή της παραμέτρου  $Z$  για να δοθεί μια συνιστώσα του εύρους  $FWHM$  της *Gauss-ιανής* συνάρτησης, που να είναι σταθερή ως προς το διάνυσμα  $d^*$ , όπως συμβαίνει με την  $Y$  συνιστώσα του εύρους  $FWHM$  της *Lorentz-ιανής* συνάρτησης (*Young and Desai, 1989*).

Στις ανωτέρω συναρτήσεις *οι παράμετροι που βελτιστοποιούνται είναι οι  $\eta$ ,  $m$ ,  $H_K$  και  $A$*  (στην περίπτωση της συνάρτησης SPVII).

*Οι σταθερές κανονικοποίησης και προσαρμογής των συναρτήσεων μορφής του προφίλ στις συνθήκες του πειράματος είναι:*

$$C_0 = 4 \ln 2 \quad C_1 = 4 \quad C_2 = 4(2^{1/2} - 1) \quad C_3 = 4(2^{2/3} - 1) \quad (4.25)$$

$$C_4 = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{1+A}{H_K} \frac{1}{\frac{A\Gamma(m_L - 0.5)}{(2^{1/m_L} - 1)^{1/2}\Gamma(m_L)} + \frac{\Gamma(m_H - 0.5)}{(2^{1/m_H} - 1)^{1/2}\Gamma(m_H)}} \quad (4.26)$$

$$C_5 = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\pi^{1/2}\Gamma(m - 0.5)} \quad (4.27)$$

*Το εύρος  $H_1H_2$  της συνάρτησης μορφής μιας ανάκλασης  $K$ , στο μέσο  $H$  του μεγίστου της  $OM$  (μετά την αφαίρεση του background), Σχήμα.4.1, συμβολίζεται με  $H_K$  ( $H_K = FWHM = Full Width at Half Maximum$ ).*

Πειραματικά ευρέθη ότι το εύρος  $H_K$  των ανακλάσεων μεταβάλλεται μετά της γωνίας  $2\theta$ , σύμφωνα με το Σχήμα. 4.3. Η μεταβολή αυτή μπορεί να εκφραστεί με μια δευτεροβάθμια τριωνυμική συνάρτηση της  $\tan\theta$  της μορφής :

$$H_K^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W^2 \quad (4.28)$$

όπου οι συντελεστές  $U$ ,  $V$  και  $W$  είναι οι προς προσδιορισμό παράμετροι, των οποίων οι τιμές βελτιστοποιούνται με βάση τα πειραματικά δεδομένα.



### 4.6.3 $P_K$ , παράγοντας προσανατολισμού (preferred orientations).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, αντί του συνήθους τυχαίου προσανατολισμού, οι κρυσταλλίτες εμφανίζουν κάποια προτίμηση ως προς μία ή περισσότερες διευθύνσεις. Ως παραδείγματα προτιμώμενης διεύθυνσης θα μπορούσαν να αναφερθούν υλικά που αναπτύσσονται κατά μία διάσταση, ή που παρουσιάζουν σχισμό, ή ακόμη που έχουν μια προσανατολιστική ιδιότητα, όπως π.χ. η μαγνητική. Στην πρώτη περίπτωση το δείγμα τοποθετείται στη σχισμή μιας επίπεδης γυάλινης δειγματοδόχου, ενώ στη δεύτερη τοποθετείται πάνω σε επίπεδη δειγματοδόχο, οπότε οι επιφάνειες του σχισμού τείνουν να καταστούν παράλληλες προς την επίπεδη επιφάνειά της. Στην τρίτη περίπτωση ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών γίνεται με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο το οποίο διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, ή χρησιμοποιείται για ορισμένο χρόνο κατά την σταθεροποίηση της θέσης των κρυσταλλιτών μέσα σε κερί ή ρητίνη, που τήκεται αρχικά για να γίνει το προσανατολισμένο μείγμα (κερί ή ρητίνη- κρυσταλλίτες) και στη συνέχεια στερεοποιείται για να σταθεροποιηθούν οι προσανατολισμένοι πλέον κρυσταλλίτες. Ένα καλό παράδειγμα προσανατολισμού κατά την ανάπτυξη είναι το επιτραπέζιο αλάτι, που τείνει να κρυσταλλωθεί, μέσω διεργασιών, σε μικρά παραλληλεπίπεδα (σχεδόν κυβικά) κατά το επίπεδο  $(001)$ . Η προτιμώμενη διεύθυνση δε θα πρέπει να συγχέεται με την “κοκκίαση”, που είναι η κατάσταση κατά την οποία προσανατολίζονται τόσο λίγοι κρυσταλλίτες, ώστε το πλήθος αυτών που έχουν την κατάλληλη διεύθυνση για περίθλαση να διαφέρει σημαντικά από το πλήθος εκείνων που έχουν τυχαίο προσανατολισμό.

Επειδή η ύπαρξη προτιμώμενου προσανατολισμού εισάγει κάποια συστηματική παραμόρφωση των εντάσεων των ανακλάσεων, θα ήταν χρήσιμο να μπορούμε να κάνουμε τις δέουσες διορθώσεις των εντάσεων, ώστε να απαλλαγούν από το αποτέλεσμα του προτιμώμενου προσανατολισμού. Οι παραμορφώσεις που εισάγονται θα μπορούσαν να περιγραφούν μαθηματικά με κάποιες συναρτήσεις τις λεγόμενες **συναρτήσεις προτιμώμενου προσανατολισμού**, οι οποίες εκφράζονται με τον όρο  $P_K$  στην εξίσωση (4.5). Ο όρος  $P_K$  εφαρμόστηκε στα τελευταία προγράμματα του ίδιου του *Rietveld* και στα περισσότερα δόθηκε η έκφραση :

$$P_K = \exp(-G_1 a_K^2) \quad (4.29)$$

Αργότερα ο *Toraya* (1981) τροποποίησε το μοντέλο του *Rietveld*. Το νέο μοντέλο χαρακτηρίστηκε ως μοντέλο *Rietveld-Toraya* και είναι της μορφής :

$$P_K = G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 a_K^2) \quad (4.30)$$

όπου τα

$G_1, G_2$  είναι προσδιοριστέες παράμετροι και το

$a_K$  είναι η οξεία γωνία ανάμεσα στο διάνυσμα περίθλασης  $d_K^*$  και την κατεύθυνση προσανατολισμού, η οποία στην περίπτωση προσανατολισμένων βελονοειδών κρυσταλλιτών συμπίπτει με τον μεγάλο άξονά τους.

Ο όρος  $P_K$  είναι χρήσιμος όταν το ποσοστό των κρυσταλλιτών των προσανατολισμένων κατά την προτιμώμενη διεύθυνση είναι μεγάλο. Όταν χρησιμοποιείται αυτή η συνάρτηση σε υπολογισμούς *Rietveld* για ένα συνηθισμένο περιθλασίμετρο ακτίνων-X, γεωμετρίας  $\theta-2\theta$ , οι προσδιοριστέες παράμετροι αλλάζουν διαρκώς, ενώ η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα συνεχώς βελτιώνεται, καθώς προχωρεί ο προσδιορισμός.

Λίγο αργότερα ο *Dollase (1986)* έδειξε την υπεροχή ενός άλλου μοντέλου συνάρτησης προτιμώμενης διεύθυνσης, που είχε προ πολλού προταθεί από τον *March (1932)*. Πολλοί συγγραφείς έχουν υιοθετήσει τώρα τη συνάρτηση *March-Dollase* στους προσδιορισμούς *Rietveld* και έχουν επιβεβαιώσει τις εκτιμήσεις του *Dollase*. Το μοντέλο των *March-Dollase* περιγράφεται από τη σχέση:

$$P_K = \left[ G_1^2 \cos^2 a_K + \frac{1}{G_1} \sin^2 a_K \right]^{-3/2} \quad (4.31)$$

Όπου τα  $G_1$  και  $a_K$  έχουν την ίδια σημασία όπως και παραπάνω.

Σημειωτέο ότι, όταν δεν υπάρχει προτιμώμενος προσανατολισμός, η τιμή  $G_1$  είναι 0 στην περίπτωση *Rietveld-Toraya* και 1.00 στην περίπτωση *March-Dollase*, οπότε  $P_K=1$ .

Μία άλλη ενδιαφέρουσα και φαινομενικά πολύ ισχυρή συνάρτηση προτιμώμενης διεύθυνσης είναι αυτή του *Ahtee-et-al*. Κατ' αυτήν το φαινόμενο της προτιμώμενης διεύθυνσης παριστάνεται με επέκταση της κατανομής της διεύθυνσης σε σφαιρικές αρμονικές. Το μοντέλο αυτό της προτιμώμενης διεύθυνσης το έχουν ενσωματώσει στον καινούριο τους κώδικα προσδιορισμού *Rietveld* χρησιμοποιώντας μία πραγματική συνάρτηση *Voigt* για την περιγραφή του προφίλ των ανακλάσεων. Όπως δηλώνουν οι προτείνοντες ο κώδικας είναι εφαρμόσιμος όταν χρησιμοποιείται δέσμη νετρονίων, ή δέσμη συμβατικών ακτίνων-X, ή δέσμη σύγχροτρον. Και στις τρεις περιπτώσεις η προσπίπτουσα ακτινοβολία πρέπει απαραίτητως να είναι μονοχρωματική. Σε περιπτώσεις που δεν βρίσκουμε ικανοποιητικά αποτελέσματα με την προσέγγιση *March-Dollase* ή *Rietveld-Toraya* έχουμε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε αυτήν την πολυπλοκότερη αλλά ακριβέστερη προσέγγιση.

#### 4.6.4 $F_K$ , παράγοντας δομής ανάκλασης hkl

Ο παράγοντας δομής,  $F_K$ , δίνεται από τη σχέση

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.32)$$

όπου

$h, k, l$  είναι οι δείκτες Miller,

$x_j, y_j, z_j$  είναι κλασματικές συντεταγμένες του  $j$  ατόμου-ιόντος,

$N_j$  είναι ο παράγων πλήρωσης θέσης (sof=site occupation factor) για τη θέση του  $j$  ατόμου-ιόντος,

$f_j$  ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ή αλλιώς η σκεδαστική ικανότητα του  $j$  ατόμου-ιόντος

στη θερμοκρασία του πειράματος, του οποίου η εξάρτηση από το λόγο  $\frac{\sin \theta_K}{\lambda}$  (Σχήμα. 4.5) και

την θερμοκρασία (συντελεστής  $B_j$ , Σχήμα. 4.6) εκφράζεται με τη σχέση :

$$f_j = f_{0,j} \exp \left[ -B_j \left( \frac{\sin \theta_K}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (4.33)$$

όπου

$f_{0,j}$  ο ατομικός παράγοντας σκέδασης του  $j$  ατόμου-ιόντος στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός ( $T=0^\circ\text{K}$ , όπου  $B_j = 0$ ).

$B_j$  ο θερμικός συντελεστής [σε  $\text{\AA}^2$ ], που σχετίζεται με το μέσο τετράγωνο του πλάτους  $\overline{u_j^2}$  της θερμικής δόνησης του  $j$  ατόμου-ιόντος με τη σχέση :

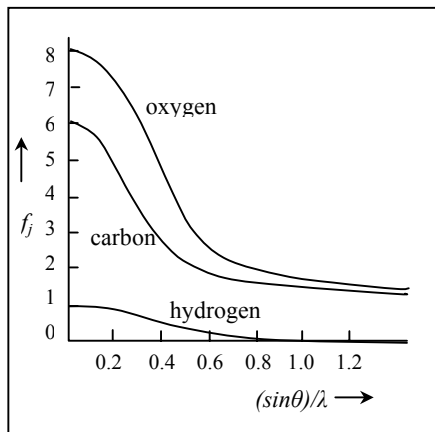
$$B_j = 8\pi^2 \overline{u_j^2} \quad (4.34)$$

Ο ατομικός παράγοντας σκέδασης των ακτίνων-X μειώνεται σημαντικά στην περιοχή του  $(\sin \theta)/\lambda$ , στην οποία κάνουμε παρατηρήσεις με τα συνήθως χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος ( $0.5-2.5 \text{\AA}$ ), όπως φαίνεται και στα Σχήματα 4.4, 4.5 Παρατηρούμε ότι η τιμή του  $f_j$  για  $(\sin \theta)/\lambda=0$  είναι απλώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων του ατόμου ή του ιόντος του στοιχείου. Για ουδέτερη κατάσταση του στοιχείου η τιμή του  $f_j$  ταυτίζεται με τον ατομικό του αριθμό  $Z_j$ .

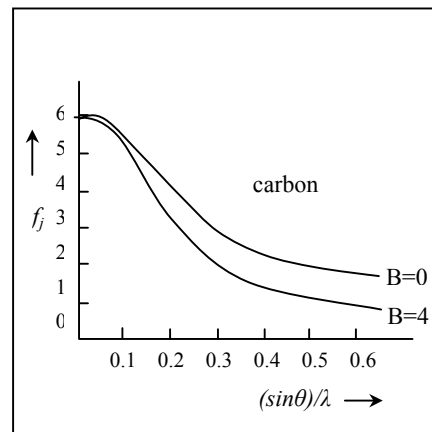
Η τιμή του  $N_j$  προκύπτει από τον βαθμό της πραγματικής πλήρωσης θέσης, διαιρεμένης με τη πολλαπλότητα της θέσης. Επειδή για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση δύο ή περισσότερων φάσεων, χρησιμοποιούνται οι παράγοντες κλίμακας, οι πολλαπλότητες θέσης πρέπει να ορίζονται προσεκτικά και ορθά και να βασίζονται στην ίδια κλίμακα για κάθε φάση. Είναι όμως σωστότερο και προτιμότερο οι παράγοντες πλήρωσης θέσης όλων των φάσεων να

αναφέρονται σε μία ενιαία απόλυτη κλίμακα. Δεν είναι αρκετό να είναι ορθές σε μια σχετική κλίμακα στα πλαίσια κάθε φάσης χωριστά.

Η εξέταση των εξισώσεων (4.5) και (4.32) μας βοηθάει να εκτιμήσουμε τη συμπληρωματικά τη σχέση που υπάρχει κατά τον προσδιορισμό δομής με τη μέθοδο *Rietveld* όταν χρησιμοποιούμε ακτίνες-X ή νετρόνια. Η μόνη πραγματικά ουσιαστική διαφορά προκύπτει από τον παράγοντα  $f_j$  της σχέσης (4.33), που τίθεται στην σχέση (4.32) και εκείθεν στην (4.5).



**Σχήμα 4.4** Μεταβολή του ατομικού παράγοντα σκέδασης συναρτήσει του  $(\sin\theta)/\lambda$  για τρία ουδέτερα στοιχεία (O, C, H).



**Εικ. 4.5** Μεταβολή του ατομικού παράγοντα σκέδασης του άνθρακα συναρτήσει του  $(\sin\theta)/\lambda$  με παράμετρο το B.

Στην περίπτωση που έχουμε ακτινοβολία νετρονίων αγνοούμε τις μαγνητικές σκεδάσεις αυτών και παίρνουμε υπόψη μας μόνο την πυρηνική σκέδαση, που συμβαίνει σε μικρό σχετικά χώρο, λόγω των μικρής εμβέλειας πυρηνικών δυνάμεων. Στην περίπτωση των ακτίνων-X η σκέδαση οφείλεται, σχεδόν αποκλειστικά, στα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τον πυρήνα. Αυτό σημαίνει ότι η περιοχή σκέδασης των ακτίνων-X (διάμετρος περίπου  $1-2 \text{ \AA}$ ) είναι  $10^4$  φορές μεγαλύτερη από την περιοχή σκέδασης των νετρονίων. Σε κάθε περίπτωση ο παράγοντας σκέδασης είναι μια μορφή *μετασχηματισμού Fourier* της κατανομής της πυκνότητας σκέδασης, αφού η πυκνότητα του σκεδάζοντος υλικού ορίζει τη σκεδαστική του ισχύ.

#### 4.6.5 $S_r$ , παράγων τραχύτητας της επιφάνειας

Όπως αποδείχθηκε δραματικά από τον *Spark, et al. (1992)*, η **τραχύτητα της επιφάνειας (surface roughness)** παρουσιάζει ένα μεγαλύτερο ενδιαφέροντος αποτέλεσμα στις σχετικές εντάσεις, από ότι είχε αρχικά εκτιμηθεί. Για τη διόρθωση των σφαλμάτων που εισάγονται στις τιμές των εντάσεων λόγω τραχύτητας της επιφάνειας του δείγματος, ήδη προτάθηκαν τέσσερα μοντέλα, από τα οποία επιλέγεται ένα, που ταιριάζει περισσότερο στα πειραματικά δεδομένα. Η πρακτική εφαρμογή έδειξε ότι δεν υπάρχει εκ των προτέρων καμμία εγγύηση, ότι κάποιο από τα

μοντέλα αυτά είναι το καταλληλότερο. Οι προς βελτιστοποίηση παράμετροι επιρεάζονται σημαντικά μεταξύ τους, αλλά εξίσου σημαντικά και από τον παράγοντα κλίμακας (*scale factor*).

Τα τέσσερα μοντέλα, που για να εφαρμοστούν στο πρόγραμμα *Rietveld*, διαμορφώθηκαν και κανονικοποιήθηκαν ως προς τη μονάδα, στη γωνία  $\theta=90^\circ$ , είναι:

1. Συνδυαστικό μοντέλο των *Sparks and Suortti* που δίνεται από τη σχέση

$$S_R = r \left\{ 1.0 - p[\exp(-q)] + p \left[ \exp\left(-\frac{q}{\sin \theta}\right) \right] \right\} + (1-r) \left[ 1 + t \left( \theta - \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad (4.35)$$

2. Μοντέλο του *Sparks et al. (1992)*

$$S_R = 1.0 - t \left( \theta - \frac{\pi}{2} \right) \quad (4.36)$$

3. Μοντέλο του *Suortti et al. (1972)*

$$S_R = 1.0 - p[\exp(-q)] + p \left[ \exp\left(-\frac{q}{\sin \theta}\right) \right] \quad (4.37)$$

4. Μοντέλο του *Pitschke et al. (1993)*

$$S_R = 1.0 - pq(1.0 - q) - \frac{pq}{\sin \theta} \left[ 1.0 - \frac{q}{\sin \theta} \right] \quad (4.38)$$

όπου  $p, q, r$  και  $t$  είναι παράμετροι προς βελτιστοποίηση. Σημειώστε ότι η  $\theta$  εκφράζεται σε ακτίνια.

Εάν επιθυμούμε διόρθωση των εντάσεων λόγω τραχύτητας των επιφανειών δίνουμε γενικά στα  $p, q, r, t$  τιμές διάφορες του μηδενός. Εάν όμως δεν επιθυμούμε ( $S_R=0$ ), τότε για την πρώτη περίπτωση (1) δίνουμε τις σταθερές τιμές  $p=q=0$  και  $r=1$ , ενώ για τις υπόλοιπες (2,3,4) δίνουμε τις τιμές  $p=q=r=t=0$ . Το  $q$  στο μοντέλο του *Pitschke et al. (1993)* δεν πρέπει να είναι μηδέν όταν δοθεί κάποιος κωδικός μεταβολής της τιμής του γιατί σε τέτοια περίπτωση θα εμφανιστεί ένα μήνυμα λάθους αναφερόμενο σε διαίρεση με μηδέν.

## 4.7 Ποσοτική ανάλυση των φάσεων

Τα σύγχρονα προγράμματα *Rietveld* έχουν την δυνατότητα να υπολογίζουν το ποσοστό της μάζας της κάθε φάσης χωριστά, που υπεισέρχεται στο *refinement*. Τα ποσοστά των φάσεων αθροιζόμενα καλύπτουν το 100% της σύστασης του δείγματος και δίνονται από τη σχέση των *Hill and Howard (1987)*

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i(ZMV)_i} \quad (4.39)$$

όπου

$p$  είναι η τιμή του  $i$  που αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη φάση από το σύνολο των  $N$  φάσεων που υπάρχουν στο δείγμα.

$S$  παράγων κλίμακας (*scale factor*)

$Z$  ο αριθμός των χημικών μονάδων της φάσης ανά κυψελίδα της φάσης

$M$  είναι η μάζα της χημικής μονάδας της φάσης (ή αλλιώς το μοριακό βάρος, σε ατομικές μονάδες)

$V$  είναι ο όγκος της κυψελίδας της φάσης, σε  $\text{\AA}^3$ .

Για τους υπολογισμούς αυτούς το πρόγραμμα χρησιμοποιεί

- τα ατομικά βάρη από δικούς του πίνακες,
- τις βελτιστοποιημένες (*refined*) τιμές των παραμέτρων της κυψελίδας (*lattice parameters*) για τον υπολογισμό του όγκου,
- τον παράγοντα κλίμακας (*scale factor*) και
- τον βαθμό κατάληψης των προβλεπομένων θέσεων από άτομα (*population, pp, ή site occupation factors, s.o.f.*).

Ατομικά βάρη στοιχείων ή ιόντων που δεν περιλαμβάνονται στους πίνακες του προγράμματος εισάγονται με ειδικό τρόπο προβλεπόμενο από το πρόγραμμα.

Στους υπολογισμούς αυτούς δεν λαμβάνονται υπόψη τα αποτελέσματα της μικροαπορρόφησης (βλ. για παράδειγμα *Taylor and Matulis, 1991*). Αυτά θα ήταν ενδιαφέροντα εάν οι συντελεστές γραμμικής απορρόφησης ήταν ίδιοι ή περίπου ίδιοι για όλες τις φάσεις. Επομένως, η παράβλεψη των αποτελεσμάτων της μικροαπορρόφησης μπορεί να οδηγήσει σε σειρά σφαλμάτων, κυρίως όταν πρόκειται για περίθλαση ακτίνων-X, και λιγότερο όταν πρόκειται για περίθλαση νετρονίων.

## 4.8 Μέθοδος *Rietveld* και δομή υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας

Μία από τις σπουδαιότερες επιτυχίες της ανάλυσης *Rietveld* είναι η συνεισφορά της στο γοργά αναπτυσσόμενο πεδίο των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας (*high  $T_c$* ). Όταν ανακαλύφθηκε ο πρώτος τέτοιος υπεραγωγός, το  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , με κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c =$

90K, πολλοί κρυσταλλογράφοι ανά τον κόσμο επικέντρωσαν την προσοχή τους στην κρυσταλλική δομή αυτού του αξιοσημείωτου υλικού. Αρκετοί ερευνητές κατάφεραν να παραγάγουν από ένα πλήθος υλικών ένα ή περισσότερους πολύ μικρούς μονοκρυστάλλους, τους οποίους μελέτησαν με τις γνωστές τεχνικές ακτίνων-X για μονοκρυστάλλους. Δυστυχώς τα αποτελέσματα σε διαφορετικά εργαστήρια δεν συνέπιπταν στις λεπτομέρειες. Συγχρόνως άλλοι ερευνητές χρησιμοποιώντας τις βελτιωμένες περιθλαστικές διατάξεις νετρονίων, π.χ. στη Γαλλία, Αμερική, Αγγλία και Ιαπωνία, μελέτησαν περισσότερα δείγματα του πολυκρυσταλλικού πίνακα, αξιοποιώντας τη μέθοδο *Rietveld* με διάφορα αρχικά μοντέλα, καταλήγοντας όλοι στα ίδια συμπεράσματα ως και στην παραμικρή λεπτομέρεια. Οι δομές που προσδιορίστηκαν από τα δεδομένα περίθλασης νετρονίων σε δείγματα κρυσταλλικής σκόνης, αποδείχθηκαν τελικά ορθές, ενώ οι δομές που βασίστηκαν σε περίθλαση ακτίνων-X από αντίστοιχα μονοκρυσταλλικά υλικά αποδείχθηκαν εσφαλμένες. Η αιτία του σφάλματος οφειλόταν στο γεγονός ότι οι μονοκρυστάλλοι που μελετήθηκαν δεν ήταν στην πραγματικότητα μονοκρυστάλλοι, αλλά παρουσίαζαν μικροδιδυμία που δεν είχε γίνει αντιληπτή.

Η περίθλαση νετρονίων σε κρυσταλλική σκόνη εξελίχτηκε στον κυριότερο τρόπο μελέτης κρυσταλλικής δομής διαφόρων άλλων υλικών υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας, και έδωσε μεγάλη ώθηση στην διευκρίνιση των δομικών προτύπων των υπεραγωγίων υλικών. Η σημαντικότερη ανακάλυψη της μεθόδου αυτής στα υπεραγωγία υλικά είναι η κατανομή των ατόμων οξυγόνου μεταξύ δύο ατελώς πληρωμένων θέσεων. Ένα αξιοσημείωτο τρόπο για τον προσδιορισμό της δομής υλικών με υψηλό  $T_c$  ανέπτυξαν οι *Williams et al*, χρησιμοποιώντας συγχρόνως δεδομένα ακτίνων-X και νετρονίων με τη μέθοδο *Rietveld*. Με τον τρόπο αυτό προσδιόρισαν τις ακριβείς θέσεις και τις ανισότροπες θερμικές παραμέτρους των ατόμων και συμπερασματικά έδειξαν την απουσία κάθε είδους αταξίας των κατιόντων.

## 4.9 Δείκτες αξιοπιστίας

Όπως είδαμε, με τη διαδικασία προσδιορισμού της μεθόδου *Rietveld* γίνεται μια διαρκής προσαρμογή των προσδιοριστέων παραμέτρων μέχρις ότου ελαχιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ του παρατηρούμενου πειραματικού αποτελέσματος και του υπολογιζόμενου με βάση κάποιο ή κάποια μοντέλα δομών. Προφανώς ο βαθμός ταύτισης πειραματικού και υπολογιζόμενου αποτελέσματος εξαρτάται από την ακρίβεια και την ολοκλήρωση του μοντέλου, αν δηλαδή συμπεριλαμβάνονται όλες οι παραμέτροι που χρειάζονται για να περιγραφεί η πραγματική δομή και το αποτέλεσμα της περίθλασης σε ικανοποιητικό βαθμό. Επίσης εξαρτάται από το αν έχουμε

βρει ένα ολικό ελάχιστο, που οδηγεί σε ορθά αποτελέσματα, ή ένα τοπικό ελάχιστο, που οδηγεί σε λανθασμένα αποτελέσματα.

Για να καταλήξουμε σε συμπεράσματα χρειαζόμαστε ποικίλα κριτήρια ταύτισης, ενώ επίσης σημαντική είναι η ύπαρξη κάποιων δεικτών ανά κύκλο, ώστε να μπορούμε να κρίνουμε αν ο προσδιορισμός προχωρεί ικανοποιητικά και τότε ο προσδιορισμός έχει γίνει σχεδόν τέλειος, οπότε και μπορούμε να τον σταματήσουμε εκεί. Οι προγραμματιστές της μεθόδου *Rietveld* επινόησαν κάποιους δείκτες αξιοπιστίας που χρησιμοποιούνται ευρέως και είναι οι εξής:

ο δείκτης  $R_p$  που βασίζεται στις διαφορές μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών  $y_{obs}$  και  $y_{calc}$  (*R-pattern*):

$$R_p = \frac{\sum |y_{(obs)i} - y_{(calc)i}|}{\sum y_{(obs)i}} \quad (4.40)$$

Ο δείκτης  $R_{wp}$  που βασίζεται στα τετράγωνα των διαφορών των πειραματικών και θεωρητικών τιμών,  $y_{obs}$  και  $y_{calc}$ , πολλαπλασιασμένων επί το αντίστοιχο στατιστικό βάρος,  $w_i = 1/y_{(obs)i}$  (*R-weighted pattern*):

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i [y_{(obs)i} - y_{(calc)i}]^2}{\sum w_i [y_{(obs)i}]^2} \right]^{1/2} \quad (4.41)$$

Ο δείκτης  $R_B$  που βασίζεται στις διαφορές των πειραματικών και θεωρητικών ολοκληρωμένων εντάσεων των ανακλάσεων και εμμέσως στις διαφορές των αντίστοιχων γωνιών *Bragg* (*R-Bragg factor*):

$$R_B = \frac{\sum |I_{(obs)K} - I_{(calc)K}|}{\sum I_{(obs)K}} \quad (4.42)$$

Τέλος ο δείκτης  $R_F$  που βασίζεται στις διαφορές των πειραματικών και θεωρητικών παραγόντων δομής των ανακλάσεων (*R-structure factor*):

$$R_F = \frac{\sum |(I_{(obs)K})^{1/2} - (I_{(calc)K})^{1/2}|}{\sum (I_{(obs)K})^{1/2}} \quad (4.43)$$

Όπως προκύπτει από τις σχέσεις (4.42) και (4.43) οι δείκτες  $R_B$  και  $R_F$  δε βασίζονται μόνο σε παρατηρημένες εντάσεις *Bragg*, αλλά και σε εντάσεις που προκύπτουν με τη βοήθεια του εκάστοτε προταθέντος μοντέλου. Κατά συνέπεια η τιμή τους εξαρτάται άμεσα από το μοντέλο που χρησιμοποιείται. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, οι δείκτες αυτοί είναι πολύ χρήσιμοι, γιατί δεν αλλοιώνονται οι εντάσεις *Bragg* των φάσεων που δεν τέθηκαν ακόμη υπό εξέταση.

Από μαθηματική σκοπιά ο δείκτης  $R_{wp}$  είναι ο σημαντικότερος από όλους τους δείκτες γιατί η προς ελαχιστοποίηση ποσότητα στην μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων ταυτίζεται με την



ποσότητα του αριθμητή του. Για το λόγο αυτό ο  $R_{wp}$  είναι ο δείκτης που υποδηλώνει καλύτερα την πρόοδο του προσδιορισμού της δομής του κρυσταλλικού υλικού.

Ένα άλλο χρήσιμο αριθμητικό κριτήριο είναι η **ικανότητα ταύτισης,  $S$ , (goodness of fit)** που δίνεται από τη σχέση:

$$S = \left[ \frac{Q_y}{N-P} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.44)$$

όπου

$$Q_y = \sum_i w_i [y_{(obs)i} - y_{(calc)i}]^2 \quad (4.45)$$

και

$$R_{exp} = R\text{-αναμενόμενο (R-expected)} = \left[ \frac{N-P}{\sum_i w_i [y_{(obs)i}]^2} \right]^{1/2} \quad (4.46)$$

**Τιμή του  $S \leq 1.3$  θεωρείται αρκετά ικανοποιητική, ενώ τιμή  $S=1.7$  θεωρείται μεγάλη και σημαίνει ότι ο προσδιορισμός πρέπει να συνεχιστεί,** γιατί δεν έχουμε προσεγγίσει ακριβώς το μοντέλο. Εξ άλλου, μικρή τιμή του  $S$  μπορεί απλώς να σημαίνει ότι τα υπολογιζόμενα στατιστικά λάθη υπερκαλύπτουν τα λάθη του μοντέλου, είτε επειδή έχουμε πολύ μικρές αποκλίσεις από την ορθότητα της δομής, είτε επειδή έχουμε υψηλό υπόβαθρο. Στην πρώτη περίπτωση ένα σύνολο στατιστικά καλύτερα μετρημένων δεδομένων θα επέτρεπε βελτιωμένους προσδιορισμούς των λεπτομερειών του μοντέλου με προσέγγιση της φυσικής πραγματικότητας. Ο *E. Prince (1985)* διαπιστώνει ότι «αν η τιμή του  $S$  είναι σημαντικά μικρότερη της μονάδας, τότε έχουμε κάνει σίγουρα κάτι εντελώς λάθος».

Ένα άλλο κριτήριο ελέγχου της πορείας του προσδιορισμού του μοντέλου δομής αποτελεί και ο **στατιστικός δείκτης  $d$  των Durbin-Watson** που προτάθηκε από τους *Hill and Flack (1987)*. Ο στατιστικός δείκτης δίνεται από τη σχέση:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta y_i)^2} \quad (4.47)$$

όπου

$$\Delta y_i = w_i [y_{(obs)i} - y_{(calc)i}] \quad (4.48)$$

Η τιμή του στατιστικού βάρους  $w_i$  στο πρόγραμμα 'DBWS-9411' (*Young et al., 1994*) ελήφθη ίση με τη μονάδα για να αποδοθεί η άνευ στατιστικού βάρους μορφή του μοντέλου. Αυτό το

προτιμούν αρκετοί στατιστικοί επιστήμονες, οι οποίοι βασίζονται στο ότι, λόγω της ανεξάρτητης βηματικής λήψης των μετρήσεων των εντάσεων, τα στατιστικά λάθη δεν εξαρτώνται το ένα από το άλλο, και άρα δεν υπάρχει καμμία σχέση σύνδεσής τους με την στατιστική έννοια.

Η μορφή του προφίλ με στατιστικό βάρος συζητήθηκε από τους *Hill and Flack (1987)*, μορφοποιήθηκε από τον *Schwarzenbach et al (1989)* και εισήχθη για πρώτη φορά στο πρόγραμμα 'DBWS-9006'. Η τιμή του στατιστικού δείκτη  $d$  δίνει το βαθμό της ορθότητας προσδιορισμού των τιμών  $y_i$ , συγκρινόμενη πάντοτε με την **ιδανική τιμή του, που είναι η  $d=2.00$** . Σήμερα σε ορισμένα από τα πιο διαδεδομένα προγράμματα της μεθόδου *Rietveld* χρησιμοποιείται και το κριτήριο του δείκτη  $d$ . Είναι προφανές ότι, όταν η ταύτιση μεταξύ παρατηρούμενης και υπολογιζόμενης συνάρτησης του προφίλ των ανακλάσεων δεν είναι ικανοποιητική, είτε λόγω μορφής, είτε λόγω μετατόπισης, τότε θα έχουμε μεγάλες διαφορές  $y_{(obs)i} - y_{(calc)i}$  και η τιμή του δείκτη  $d$  θα απέχει πολύ από την ιδανική. Συνεπώς η τιμή του στατιστικού δείκτη  $d$  μπορεί να γίνει ένας χρήσιμος δείκτης της ποιότητας ταύτισης των υπολογιζόμενων συναρτήσεων του προφίλ των ανακλάσεων προς τις πραγματικά παρατηρούμενες. **Προφανώς οι τιμές του  $d$  θα είναι μικρότερες ή μεγαλύτερες του 2.00 όταν δεν ταυτίζονται οι περιοχές τους και συνεπώς οι ολοκληρωμένες εντάσεις τους**, οι οποίες παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής. Γι' αυτό η τιμή του  $d$  είναι συνήθως μικρή στην αρχή μιας σειράς προσδιορισμών και αυξάνεται σταδιακά τείνοντας προς την ιδανική τιμή 2.00, καθώς προχωρεί ο προσδιορισμός της δομής. Εάν τα δύο προφίλ, υπολογιζόμενο και παρατηρούμενο, έχουν διαφορετικό σχήμα (μορφή), τότε το  $d$  δε θα πάρει ποτέ την τιμή 2.00, ακόμη και αν κάποιες περιοχές ταυτιστούν απόλυτα.

Τα αριθμητικά κριτήρια είναι πολύ σημαντικά, αλλά όπως λέμε, "*οι αριθμοί είναι τυφλοί*". Γι' αυτό το λόγο είναι επιτακτική ανάγκη να χρησιμοποιήσουμε και γραφικά κριτήρια ταύτισης, όπως για παράδειγμα καμπύλες του παρατηρούμενου και του υπολογιζόμενου μοντέλου, καθώς επίσης και καμπύλη της διαφοράς τους. Αυτό συνιστάται κυρίως όταν κάποιος αρχίζει δουλειά πάνω σε μια νέα δομή ή ένα νέο δείγμα ή ένα νέο σύνολο δεδομένων που αντιστοιχούν στην ίδια δομή. Οι καμπύλες αυτές δίνουν συνήθως με παραστατικό τρόπο σημαντικές πληροφορίες για την ουσία των προβλημάτων που αντιμετωπίζει ο ερευνητής όταν αρχίζει τον προσδιορισμό της δομής. *Μερικά σημαντικά λάθη, που αναφέρονται στον παράγοντα κλίμακας, στις παραμέτρους πλέγματος, στο μηδενικό σημείο, στη λάθος δομή κ.ά., καθίστανται, τις περισσότερες φορές, αμέσως φανερά στις καμπύλες, αλλά όχι και στους αριθμητικούς πίνακες, ή τους δείκτες, που παίρνουμε από τους υπολογισμούς κατά τη διάρκεια των προσδιορισμών.* Τούτο οφείλεται στο ότι συχνά οι τιμές αυτών επηρεάζονται αισθητά από πράγματα που δεν προέρχονται από ένα μη επαρκές δομικό μοντέλο. Έτσι λοιπόν είναι δυνατόν *οι αριθμητικές τιμές των δεικτών, του  $R_{wp}$  για παράδειγμα, να παρουσιάζονται παραπλανητικά χαμηλές, που πιθανότατα οφείλεται σε ένα*

σημαντικά υψηλό *background*, σε σχέση με την ένταση των ανακλάσεων, ενώ την ίδια στιγμή τα διαγράμματα παρατηρούμενου και υπολογιζόμενου προφίλ να παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές, που σημαίνει λάθος προσδιορισμό της δομής.

#### 4.10 Σχετικά με τη σημασία των δεικτών R.

Οι δείκτες  $R_p$  και  $R_{wp}$  δεν είναι απ' ευθείας συγκρίσιμοι με τους δείκτες  $R$  και  $R_w$ , που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδια της βελτιστοποίησης (*refinement*) των παραμέτρων της δομής των μονοκρυστάλλων. Οι δείκτες  $R_B$  και  $R_F$  είναι περισσότερο ακριβείς από τους άλλους, αλλά πάσχουν από το γεγονός ότι το  $I_{obs}$  δεν είναι απ' ευθείας παρατηρήσιμο μέγεθος εκεί όπου υπάρχει αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων, που είναι πολύ συνηθισμένη περίπτωση. Η πραγματικά παρατηρούμενη ένταση σε ένα σύμπλεγμα ανακλάσεων διαμοιράζεται μεταξύ των συνιστωσών ανακλάσεων αναλογικά με τις υπολογισθείσες εντάσεις τους, που παράγουν την ολική τιμή  $I_{obs}$ .

Όπως είναι καλά γνωστό στους πεπειραμένους χρήστες, οι δείκτες  $R_p$  και  $R_{wp}$  επηρεάζονται σημαντικά από το ύψος του υποβάθρου (*background*), όταν αυτό περιλαμβάνεται στις τιμές  $y_{(obs)i}$ . Για να αποφευχθεί τούτο, εισήχθη στα διάφορα προγράμματα, όπως το 'DBWS-9411', ένα μοντέλο μεταβλητού υποβάθρου,  $y_{bi}$ , που δεν περιλαμβάνεται στις τιμές  $y_{(obs)i}$ , και δύναται να βελτιώνεται διαρκώς, με την εξέλιξη του προσδιορισμού της δομής. Είναι φανερό ότι η τιμή του δείκτη  $R_{wp}$  (για παράδειγμα) μειώνεται όταν αυξάνεται η τιμή του *background*, γιατί είναι ευκολότερο να επιτύχουμε μια καλή προσαρμογή σε μια συνάρτηση που μεταβάλλεται αργά και μονότονα μετά της γωνίας, όπως γίνεται με το *background*, παρά σε μια συνάρτηση που περιλαμβάνει πολλά οξέα μέγιστα, όπως συμβαίνει με το ολικό προφίλ των ανακλάσεων *Bragg*. Συνεπώς οι πεπειραμένοι χρήστες δεν αποφασίζουν εύκολα για την αξιοπιστία των *refinement Rietveld*, στηριζόμενοι απλά στις τιμές των δεικτών  $R_p$  και  $R_{wp}$ , που γίνονται με διαφορετικά δεδομένα και από διαφορετικά υλικά. Προφανώς, σε μερικές περιπτώσεις θα μπορούσε να βοηθήσει σημαντικά εάν τα προγράμματα 'DBWS' έδιναν ταυτόχρονα τους διάφορους δείκτες (*R-values*) υπολογιζόμενους και με τους δύο τρόπους, περιλαμβάνοντας το *background* ή όχι. Η κωδικοποίηση αυτού δεν φαίνεται δύσκολο πρόβλημα, αλλά δεν έχει γίνει ακόμη. Παρουσιάζει ενδιαφέρον το άρθρο των *Jansen, Schäfer and Will (1994)*, στο οποίο δίνονται ειδικά παραδείγματα των αποτελεσμάτων, όταν περιλαμβάνεται ή όχι το *background* στους υπολογισμούς των δεικτών *R*.

## 4.11 Ακρίβεια προσδιορισμού των παραμέτρων

Ο πιο συνηθισμένος δείκτης ακριβείας στις προσεγγίσεις *Rietveld* είναι η *εκτιμώμενη τυπική απόκλιση*  $\sigma_j$  για την  $j$  παράμετρο (*estimated standard deviation, e.s.d.*), που υπολογίζεται ως εξής:

$$\sigma_j = \left[ M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i \left[ y_{(obs)i} - y_{(calc)i} \right]^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (49)$$

όπου

$M_{jj}^{-1}$  το διαγώνιο στοιχείο του αντιστρόφου πίνακα ,

$N$  το πλήθος των παρατηρήσεων (δηλαδή των  $y_i$ ),

$P$  ο αριθμός των παραμέτρων που προσαρμόστηκαν και

$C$  το πλήθος των περιορισμών που εφαρμόστηκαν.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η *e.s.d.* δεν είναι το πιθανό πειραματικό σφάλμα, αλλά το ελάχιστο πιθανό σφάλμα, που υπολογίζεται από τυχαία σφάλματα. Μέρος του σφάλματος αυτού οφείλεται στις ατέλειες του μοντέλου και μπορεί να εμφανισθεί σαν τυχαίο σφάλμα στους υπολογισμούς της *e.s.d.*, ενώ στην πραγματικότητα είναι συστηματικό λάθος. Μερικές από τις πηγές των συστηματικών σφαλμάτων, που δεν συμπεριλαμβάνονται στην *εκτιμώμενη τυπική απόκλιση*  $\sigma_j$  είναι οι εξής:

- ο προτιμώμενος προσανατολισμός
- το υπόβαθρο
- η συνάρτηση μορφής του προφίλ των ανακλάσεων
- η μετατόπιση του δείγματος
- η απορρόφηση,
- η διεύρυνση της ανάκλασης λόγω ανισότροπης θερμικής κίνησης κ.ά.

Τα πραγματικά πιθανά λάθη και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού *Rietveld* ανακαλύπτονται ίσως καλύτερα κατά τη σύγκριση με τα αντίστοιχα μονοκρυσταλλικά αποτελέσματα για τα ίδια υλικά.

## 4.12 Γενική πορεία προσδιορισμού δομής

Επειδή μια σωστή και έξυπνη τακτική στον προσδιορισμό μιας δομής μπορεί να μας γλιτώσει από πολύ χρόνο και απογοήτευση, είναι πολύ σημαντικό να σκεφτούμε στρατηγικά από την αρχή, όταν αρχίζουμε να δουλεύουμε πάνω σε μια νέα δομή, είτε με καινούριο σύνολο δεδομένων, είτε με διαφορετικό είδος δεδομένων περίθλασης, π.χ. *νετρονίων, ακτίνων-X, ή ακτινοβολίας σύγχροτων*, για το ίδιο υλικό.

Αρχικά λοιπόν πρέπει να ορίσουμε:

- τη σωστή ομάδα συμμετρίας χώρου (*O.S.X.*)
- σχετικά καλές παραμέτρους πλέγματος
- σχετικά καλές ατομικές συντεταγμένες
- σχετικά καλά υπολογισμένες τιμές των  $N_j$  και  $B_j$ .

Στοιχειομετρικές τιμές για τα  $N_j$  και μηδενικές για τα  $B_j$  είναι συνήθως ικανοποιητικές και επιτρεπτές για τα αρχικά στάδια του προσδιορισμού της δομής. Ακόμη, δεκτές αρχικές τιμές είναι και οι τιμές

$$X = Y = Z = 0 \quad (4.50)$$

$$U = V = 0 \quad (4.51)$$

ενώ η τιμή του  $W$  λαμβάνεται ίση με το μέσο τετράγωνο του μετρημένου εύρους των μεσαίων κορυφών του πειραματικού διαγράμματος, δηλαδή

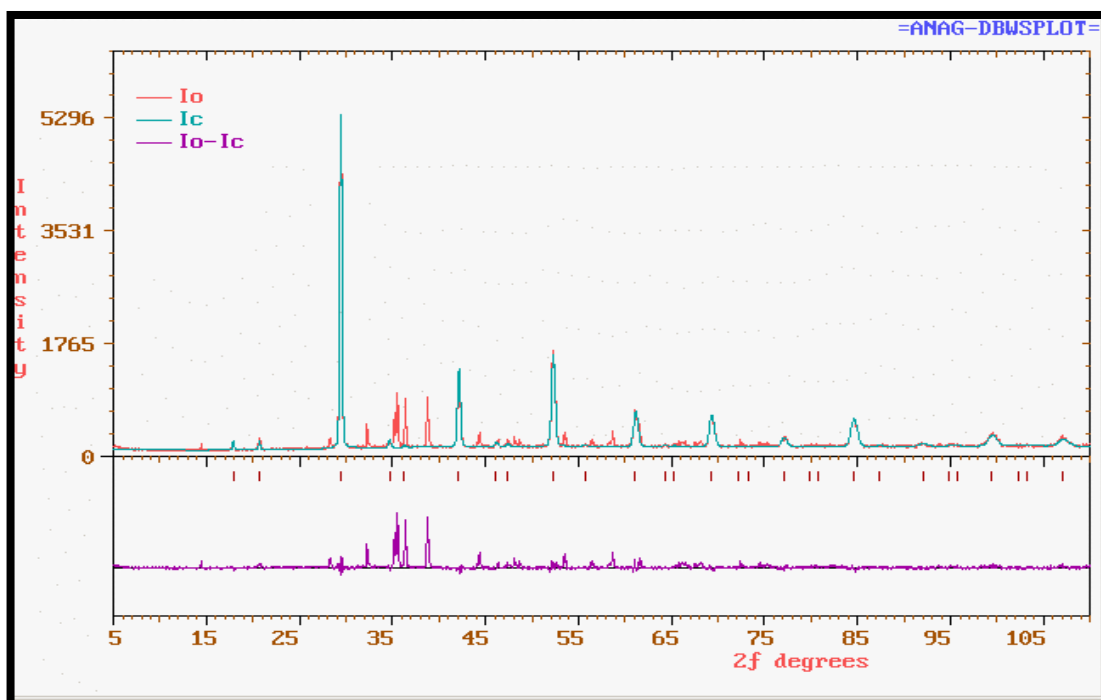
$$W = (FWHM)^2 \quad (4.52)$$

Όπως ήδη προαναφέραμε, καλό θα ήταν να είχαμε στη διάθεσή μας και κάποια γραφήματα, του προφίλ της παρατηρούμενης και υπολογιζόμενης έντασης, καθώς και της διαφοράς αυτών (*Σχήμα.4.6, 4.7*), για να μπορέσουμε να αναγνωρίσουμε και ενδεχομένως να απορρίψουμε ένα ακατάλληλο για μελέτη μοντέλο. Με τη βοήθεια των γραφημάτων μας δίνεται η δυνατότητα να αντιληφθούμε κάποια σφάλματα που οφείλονται:

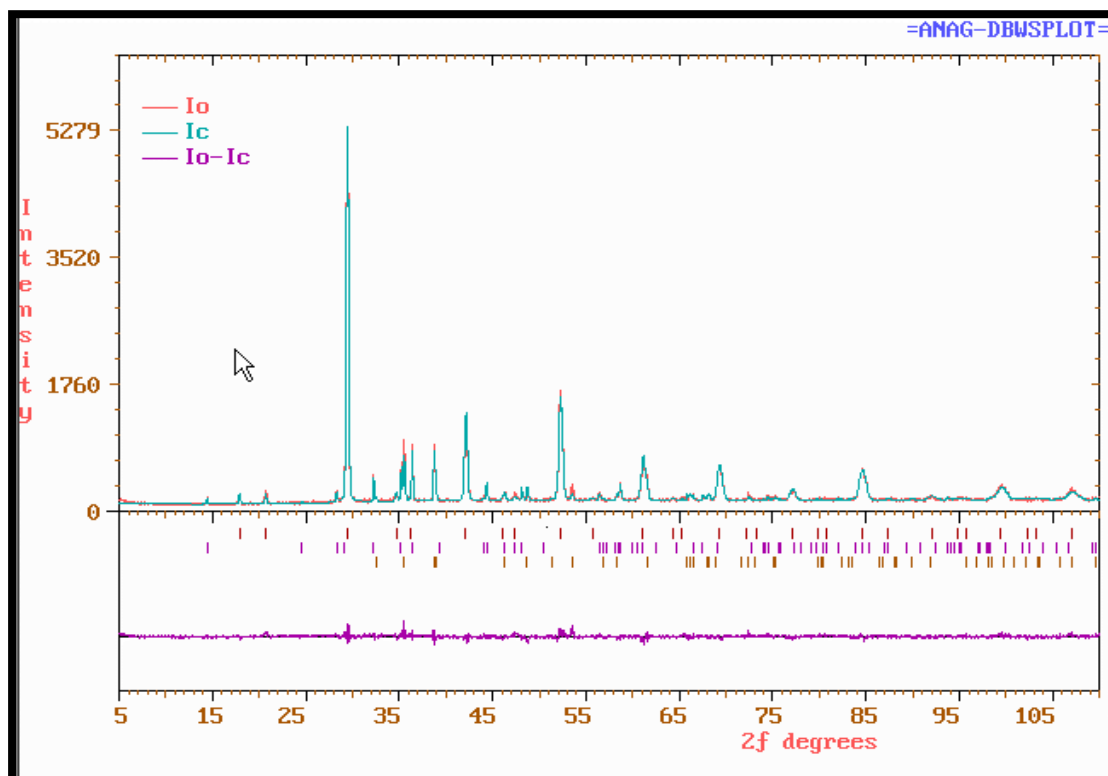
- στον παράγοντα κλίμακας,
- στο ύψος ή στην μορφή του υποβάθρου.
- ή ακόμη στις παραμέτρους του πλέγματος.

Τα διάφορα προγράμματα προσδιορισμού δομών έχουν "κωδικούς" με τους οποίους ο χρήστης μπορεί να επιλέγει ποιες παραμέτρους ή ποιες ομάδες παραμέτρων θα επαναπροσδιορίσει στον επόμενο κύκλο. Αυτή η συστηματική, *βήμα-βήμα (step-by-step)*, αλληλουχία είναι τις περισσότερες φορές το πιο αποτελεσματικό εργαλείο για να ανιχνεύσουμε ποια παράμετρος μας δημιουργεί το πρόβλημα, όταν ο προσδιορισμός δεν προχωρεί σωστά και δεν ξέρουμε το γιατί. Πράγματι σ'αυτές τις περιπτώσεις αρχίζουμε με τον επαναπροσδιορισμό

λίγων παραμέτρων, και μειώνοντάς τες, στην περίπτωση που το πρόβλημα εξακολουθεί να υφίσταται, καταλήγουμε στην "προβληματική" παράμετρο.



Σχήμα 4.6. Πολυφασικό διάγραμμα ακτίνων-X, στο οποίο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Rietveld η πλέον ισχυρή φάση (γαλάζια γραμμή).



Σχήμα 4.7. Πολυφασικό διάγραμμα ακτίνων-X, με πλήρη προσδιορισμό των τριών φάσεών του με τη μέθοδο Rietveld..

## 4.13 Τρόποι διακοπής λειτουργίας προγραμμάτων *Rietveld*

Οι επαναπροσδιορισμοί των διαφόρων μεταβλητών των μοντέλων δομής στα διάφορα προγράμματα *Rietveld* γίνονται σε διαδοχικούς κύκλους. Οι υπολογισμοί θα μπορούσαν να συνεχίζονται επ' αόριστο, κάνοντας ολοένα και πιο μικρές διορθώσεις στις προσδιοριστέες παραμέτρους, εκτός εάν τους σταματήσουμε βιαίως ή με κάποιο τρόπο εκ των προτέρων ορισμένο. Τα περισσότερα υπολογιστικά προγράμματα απαιτούν από το χρήστη να ορίσει ένα μέγιστο αριθμό κύκλων, μετά από τον οποίο, ο προσδιορισμός σταματάει αυτόματα. Για παράδειγμα κάποιος θα μπορούσε να ορίσει δύο κύκλους, αν ήθελε να προσδιορίσει μόνο τον παράγοντα κλίμακας και τη μετατόπιση του δείγματος (*2θ zero point*), αλλά 5-10 ή και περισσότερους αν επιθυμούσε να ενεργοποιήσει όλες τις παραμέτρους, σε έναν προσδιορισμό που εξελίσσεται ομαλά. Για παράδειγμα, ο μέγιστος αριθμός κύκλων θα ήταν 10 εάν εκτιμούσε ο χρήστης, ότι έτσι του δίνεται η δυνατότητα, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, να ελέγξει τα αποτελέσματα και να κρίνει αν χρειάζονται περαιτέρω κύκλοι, ή αν όλα βαίνουν καλώς ή αν η προσέγγιση είναι τόσο άσχημη, που θα ήταν καλύτερο να εγκαταλειφθεί το εξεταζόμενο μοντέλο.

Συχνά είναι δύσκολο να αποφασίσουμε για το *πότε ακριβώς πρέπει να σταματήσουμε*. Όμως κάποια κριτήρια που παρατίθενται εδώ μας βοηθούν για το σκοπό αυτό:

- Οι μετατοπίσεις-διορθώσεις σε όλες τις παραμέτρους  $x_j$  είναι μικρότερες από  $\varepsilon \cdot \sigma_j$ , όπου το  $\varepsilon < 1$ . Αυτό το κριτήριο υπάρχει σε κάποια προγράμματα και ο χρήστης δεν έχει παρά να ορίσει το  $\varepsilon$  στο αρχείο εισαγωγής (*sample.ins*). Συνήθως η προτιμότερη αρχική τιμή είναι  $\varepsilon = 0.30$ , χωρίς αυτό να σημαίνει ότι αυτή είναι η καλύτερη επιλογή, δεδομένου ότι η τιμή του  $\varepsilon$  εξαρτάται σημαντικά από το είδος της εξεταζόμενης δομής.
- Συχνά οι τιμές των παραμέτρων παλινδρομούν γύρω από μια μέση τιμή. Σε αυτήν την περίπτωση, με την δοσμένη προσέγγιση, η συνέχιση της διαδικασίας του προσδιορισμού δεν καλυτερεύει τις τιμές των παραμέτρων και αποτελεί καθαρό χάσιμο χρόνου και ελπίδας του χρήστη. Παρόλα αυτά χρειάζεται μεγάλη προσοχή στην επιλογή της διακοπής, γιατί εύκολα μπορούμε να υποπέσουμε σε σφάλμα, παραβλέποντας το γεγονός ότι ο προσδιορισμός μπορεί να προχωρεί, έστω και με κάποια μικρή καθυστέρηση, ακόμη και αν μία ή δύο παράμετροι ταλαντώνονται γύρω από τιμές που αλλάζουν αρκετά.
- Ένα άλλο εφεδρικό μοντέλο είναι διαθέσιμο προς δοκιμή και μπορεί να αποδειχθεί πιο εύχρηστο και πιο αποδοτικό.
- Η αξία του χρόνου, τόσο του υπολογιστή, όσο και του χρήστη, για την συνέχιση του προσδιορισμού της δομής, υπερβαίνει συχνά την αξία του ίδιου του προβλήματος.

Είναι προφανές ότι είναι άλλο το οριστικό και άλλο το πρόσκαιρο σταμάτημα του προσδιορισμών *Rietveld*.

Επιβάλλεται να επισημάνουμε εδώ ότι *το υπό προσδιορισμό μοντέλο πρέπει να έχει φυσική και χημική υπόσταση και σημασία*, αλλιώς δεν έχουμε το δικαίωμα να το θεωρήσουμε προσδιορισμένο. Ενδέχεται ακόμη και όταν όλοι οι δείκτες ή όλα τα κριτήρια φαίνονται σωστά, το μοντέλο (θέσεις ατόμων, μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών, θερμοί παράγοντες, βαθμός κατάληψης θέσεων, χημικός τύπος) να μην ανταποκρίνεται σε μια πραγματικά λογική δομή και προφανώς έχουμε κάνει λάθος. Σε αυτή την περίπτωση επιλέγουμε ένα νέο μοντέλο δομής και αρχίζουμε πάλι από την αρχή.

#### 4.14 Στρατηγική συλλογής δεδομένων

Η αφθονία και η πολυπλοκότητα των δομικών και φυσικών πληροφοριών που λαμβάνονται από μοντέλα περίθλασης σκόνης προσεγγίζουν αυτές που λαμβάνονται από μονοκρυστάλλους. Επειδή οι συνθήκες κάτω από τις οποίες συλλέγονται τα δεδομένα περίθλασης σκόνης επιδρούν πάνω στις ιδιότητες και τα αποτελέσματα της ανάλυσης, συνιστάται να γίνει προσεκτική επιλογή αυτών συνθηκών. Οι βασικές ποσότητες που μετρούνται για τον προσδιορισμό κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο περίθλασης σκόνης είναι οι εντάσεις των ανακλάσεων *Bragg*. Οι εντάσεις αυτές, μετρούνται βηματικά και χρησιμεύουν απλά σαν πολλαπλές τιμές ποικίλου βάρους. Η ακρίβεια της μέτρησης της έντασης μιας ανάκλασης μπορεί να βελτιωθεί με αύξηση του χρόνου μέτρησης κάθε βήματος, ή με αύξηση του αριθμού των βημάτων γύρω από την κορυφή, ή και με τα δύο μαζί, αλλά αυτό είναι χρήσιμο μόνο μέχρι του σημείου που η βελτίωση των μετρήσεων καθίσταται αμελητέα, σχετιζόμενη με το μέγεθος του λάθους που εισάγεται από άλλες πηγές, οπότε η αύξηση του χρόνου ή των βημάτων καταντά άσκοπη σπατάλη χρόνου.

Αν η δομή του κρυστάλλου είναι άγνωστη, τότε για την καλύτερη δυνατή επίλυσή της, θα ήταν σκόπιμο αλλά και χρήσιμο τα δεδομένα της περίθλασης να προέρχονται από μονοχρωματική ακτινοβολία ώστε να μπορούμε εύκολα:

- να ανιχνεύσουμε τις ισχνές φάσεις,
- να διαχωρίσουμε τις ανακλάσεις,
- να επισημάνουμε τα φαινόμενα διεύρυνσης των ανακλάσεων,
- να αυτοματοποιήσουμε την δεικτοδότηση και τέλος



- να προσδιορίσουμε τους παράγοντες δομής ενός αρκετά ικανοποιητικού αριθμού ανακλάσεων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραπέρα στη συνάρτηση *Patterson* ή άλλες άμεσες μεθόδους επίλυσης δομών.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από δεδομένα νετρονίων σταθερού μήκους κύματος, για τον προσδιορισμό κρυσταλλικής δομής, εμφανίζονται περισσότερο ακριβή από αυτά που προέκυψαν από ακτίνες-Χ για τους εξής λόγους:

- οι γενικά μικρότεροι συντελεστές απορρόφησης για τα νετρόνια έχουν τη σημασία ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερα δείγματα (με περισσότερους κρυσταλλίτες) και να δώσουν ένα καλύτερο "μέσο όρο σκόνης" κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων,
- οι συναρτήσεις μορφής των ανακλάσεων είναι γενικά απλούστερες στην περίθλαση νετρονίων,
- η σκέδαση των νετρονίων δεν έχει ουσιαστικά γωνιακή εξάρτηση, στην περιοχή που μας ενδιαφέρει, και έτσι η σκεδαστική ικανότητα των ατόμων δε μειώνεται τόσο γρήγορα στις μεγάλες γωνίες  $2\theta$ . Αυτό σημαίνει ότι δεδομένα ουσιαστικής σημασίας μπορούν να συλλεγούν σε πολύ μεγαλύτερες γωνίες και έτσι να υπολογιστούν οι θερμικές παράμετροι σαφώς καλύτερα.

#### 4.15 Επιλογή του μήκους κύματος

Παρόλο που η μέθοδος Rietveld έχει σχεδιαστεί ειδικά για να αντιμετωπίζει προβλήματα αλληλοεπικάλυψης κορυφών, θα ήταν προτιμότερο να επιλέξουμε από την αρχή το μοντέλο με την καλύτερη δυνατότητα επίλυσης δομής. Συχνά όμως το πλήθος των παραμέτρων της δομής επιβάλλει την ανάγκη να έχουμε προς ανάλυση έναν αρκετά μεγάλο αριθμό παρατηρήσεων (εντάσεων *Bragg*). Σημειωτέον ότι για να είναι δυνατή η επίλυση μιας δομής, ο αριθμός των πειραματικά προσδιορισμένων ανακλάσεων πρέπει να είναι τουλάχιστον δεκαπλάσιος του αριθμού των ανεξάρτητων ατόμων της κυψελίδας.

Ο αριθμός των ανακλάσεων σε οποιοδήποτε μοντέλο περίθλασης σκόνης εξαρτάται από το μέγεθος και τη συμμετρία της κυψελίδας, καθώς και από το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας. Ο αριθμός αυτός προκύπτει ως ο λόγος του όγκου της περιβάλλουσας σφαίρας *Ewald* (ακτίνας  $2/\lambda$ ), όπου μπορούν να συμβούν περιθλάσεις, προς τον όγκο της αντιστρόφου κυψελίδας, σε συνδυασμό με την πολλαπλότητα και την πυκνότητα των δεσμών του α.π., και δίνεται σε συνάρτηση με τη γωνία περίθλασης  $\theta$  από τη σχέση:

$$N \approx \frac{32\pi}{3} \frac{V \sin^3 \theta}{\lambda^3 Q} \quad (4.53)$$

όπου

$V$  ο όγκος της κυψελίδας,

$\lambda$  το μήκος κύματος και

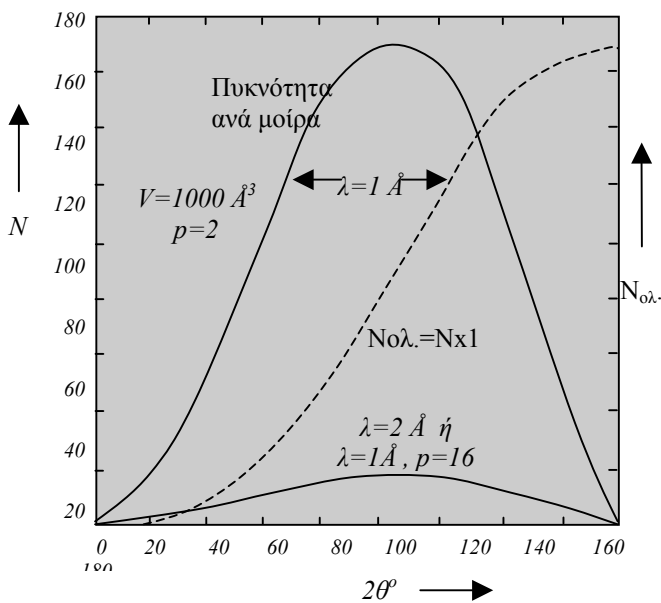
$Q$  το γινόμενο της μέσης πολλαπλότητας των ανακλάσεων και του αριθμού των δεσμών του α. π. ανά αντίστροφη κυψελίδα.

Η πυκνότητα των κορυφών ανά μοίρα, σε κλίμακα  $2\theta$ , δίνεται από τη σχέση Christensen :

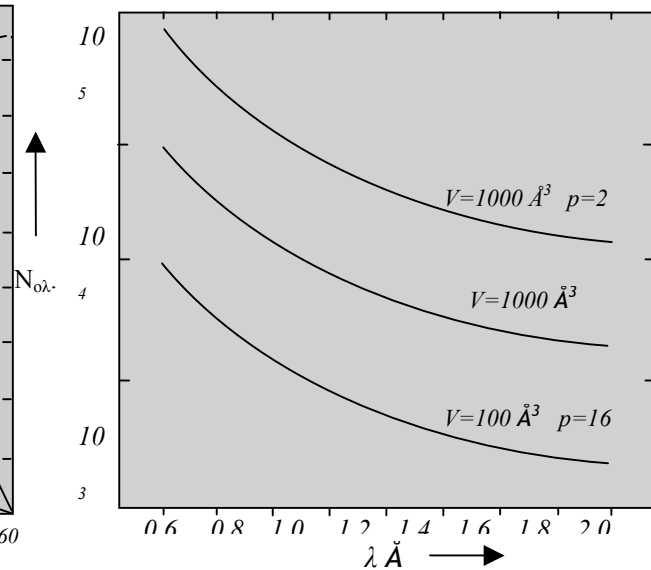
$$D \approx \frac{4\pi^2}{45} \frac{V \sin^2 \theta}{\lambda^3 Q} \quad (4.54)$$

**Παράδειγμα.** Για ένα τρικλινές υλικό με όγκο κυψελίδας  $1000 \text{ \AA}^3$  ο ολικός αριθμός των ανακλάσεων σε μια περιοχή  $2\theta=0-180^\circ$ , όταν χρησιμοποιούμε μήκος κύματος  $1 \text{ \AA}$  είναι γύρω στις 17000, ενώ η μέγιστη πυκνότητα των ανακλάσεων είναι περίπου 170 ανά μοίρα (Σχήμα 4.8).

Το σχήμα 4.8 μας δίνει τη μεταβολή του ολικού αριθμού (στικτή γραμμή) και της πυκνότητας (συνεχής γραμμή) των ανακλάσεων Bragg στο μοντέλο σκόνης υλικού με τα πιο



**Σχήμα 4.8.** Μεταβολή του ολικού αριθμού (διακεκομμένη γραμμή) και της πυκνότητας ανα μοίρα (συνεχής γραμμή) των ανακλάσεων συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ .



**Σχήμα 4.9.** Ολικός αριθμός ανακλάσεων ( $2\theta=180^\circ$ ) συναρτήσει του μήκους κύματος, με παραμέτρους τον όγκο της κυψελίδας και την πολλαπλότητα της ανάκλασης.

πάνω αναφερθέντα χαρακτηριστικά και με πολλαπλότητα ανάκλασης  $p$ . Προφανώς ο ολικός αριθμός των ανακλάσεων (και η πυκνότητά τους σε κλίμακα  $2\theta$ ) μπορεί να μειωθεί αν αυξηθούν είτε το μήκος κύματος, είτε η συμμετρία.

Το *σχήμα.4.9* περιγράφει τη γενική σχέση μεταξύ του ολικού αριθμού ανακλάσεων (μέχρι  $2\theta=180^\circ$ ) και του μήκους κύματος για υλικό με όγκο κυψελίδας  $V$  και πολλαπλότητας ανάκλασης  $p$ .

## 4.16 Βασικές απαιτήσεις για την ανάλυση του προτύπου

Αφού τελικός στόχος της ανάλυσης ενός μοντέλου περίθλασης σκόνης, που προκύπτει με **βηματικό σάρωμα (step-scan)**, είναι ο καθορισμός ή ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών δομικών παραμέτρων, για την καλύτερη έκβαση της διαδικασίας προσδιορισμού επιβάλλεται να πληρούνται πέντε θεμελιώδεις απαιτήσεις:

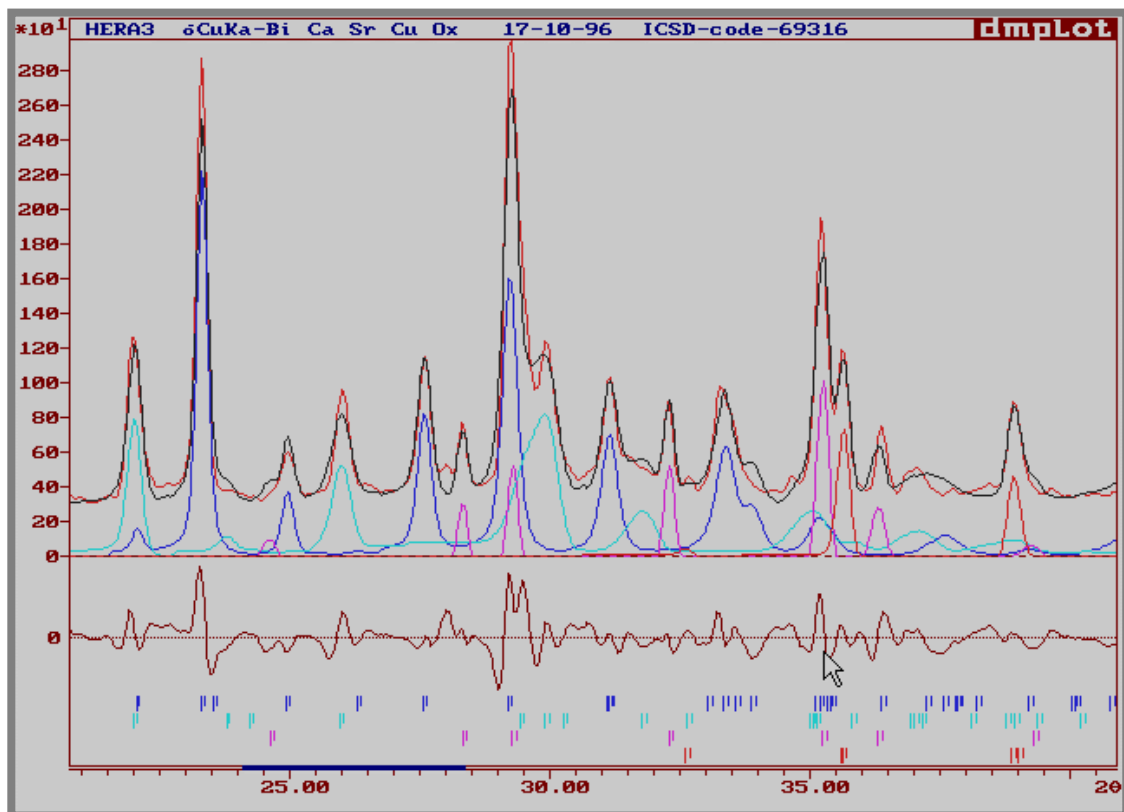
- οι βηματικές εντάσεις πρέπει να συλλέγονται με σταθερά βήματα  $2\theta$  (**step-scan**) και σταθερό χρόνο σάρωσης (**step-time**),
- οι θέσεις  $2\theta$  των κορυφών των ανακλάσεων, μετά τις διορθώσεις των σφαλμάτων που εισάγει το όργανο, πρέπει να αντιστοιχούν σε κάποιο πιθανό μοντέλο δομής, από το οποίο προσδιορίζονται οι διαστάσεις της κυψελίδας,
- η μορφή, το εύρος και η ασυμμετρία των ανακλάσεων πρέπει να παραμετροποιούνται ακριβώς ως προς τα μοντέλα που αναφέρονται στο κρυσταλλικό μέγεθος, στα σφάλματα επικάλυψης κ.ά.,
- το υπόβαθρο θα πρέπει να παραμετροποιείται κατάλληλα ή να μετράται χωριστά και αναζήτητα και τέλος
- οι εντάσεις των ανακλάσεων, διορθωμένες ως προς την προτιμώμενη διεύθυνση και την απορρόφηση, πρέπει να αναπαριστούν το τριδιάστατο αντίστροφο πλέγμα σε κλίμακα  $2\theta$ .

Το κατά πόσο πληρούνται αυτές οι απαιτήσεις εξαρτάται κατά μέγιστο βαθμό από αυτόν που κάνει το πείραμα, ο οποίος πρέπει να παίρνει σοβαρά υπόψη του την αλληλεπίδραση που υπάρχει μεταξύ του οργάνου, του δείγματος και του μοντέλου.

## 4.17 Πολυφασικά διαγράμματα

Ένα διάγραμμα περίθλασης σκόνης συχνά περιλαμβάνει ανακλάσεις που προέρχονται από περισσότερες της μιας κρυσταλλικές φάσεις. Οι επιπλέον ανακλάσεις μπορούν να προέρχονται από τις μερικές αντιδράσεις του δείγματος, από τα αρχικά υλικά που δεν αντέδρασαν, από τη διάσπαση ή σύνθεση προϊόντων, ή τέλος από διακριτές αλλά μη δυνάμενες να διαχωριστούν φάσεις.

Στο παρελθόν αυτές οι "μη καθαρές" ανακλάσεις αντιμετωπιζόνταν συνήθως σαν προβληματικές περιοχές και αποκλείονταν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης μοντέλου, ενώ σήμερα, με την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας, αυτή η τακτική θεωρείται λανθασμένη, αφού μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ανακλάσεων βασικού ενδιαφέροντος και σε προβλήματα που σχετίζονται με περικοπές ανακλάσεων μέσα στα όρια αυτών των αποκλεισμένων περιοχών.



**Σχήμα 4.10.** Ανάλυση του ολικού πειραματικού προφίλ (χρώματος κόκκινου) σε τέσσερες κρυσταλλικές φάσεις (χρώματος μπλε, γαλάζιου, ροζ, κόκκινου) με τη μέθοδο Rietveld.

Η εξ υπολογισμού συνισταμένη παριστάνεται με μαύρο χρώμα, ενώ οι διαφορές  $I_{obs}-I_{calc}$  παριστάνονται στο κάτω μέρος με ξεχωριστή καμπύλη χρώματος κόκκινου.

Οι θέσεις των κορυφών των φάσεων σημειώνονται στο κάτω μέρος με γραμμές αντίστοιχου χρώματος. Οι μεγάλες γραμμές αντιστοιχούν στην  $K_{\alpha 1}$  ενώ οι διπλανές μικρές στην  $K_{\alpha 2}$  ακτινοβολία Co.

Τα περισσότερα από τα σύγχρονα προγράμματα Rietveld ('DBWS9411', 'RIETAN', 'RIETQUAN' κ.ά.) επιτρέπουν την παρουσία πολλαπλών φάσεων και τον ταυτόχρονο

προσδιορισμό όλων των φάσεων του δείγματος (Σχήμα. 4.10). Η παρουσία πολλαπλών φάσεων αναπόφευκτα οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας των κορυφών περίθλασης και θα ήταν καλό να αραιώσουμε κάπως τις κορυφές, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος (π.χ.  $\lambda_{Co}=1.7902 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{Fe}=1.9373 \text{ \AA}$ , αντί του  $\lambda_{Cu}=1,5418 \text{ \AA}$ ). Αυτή η κίνηση δεν έχει ουσιαστικά καμιά αρνητική επίπτωση στον προσδιορισμό που στοχεύουμε να κάνουμε, επειδή μας ενδιαφέρουν τα γενικά χαρακτηριστικά των κορυφών. Η πιθανή απώλεια κάποιας ασήμαντης (πολύ μικρής λόγω των σημερινών υπερευαίσθητων οργάνων) κορυφής δε θα επηρέαζε καθόλου τους υπολογισμούς μας.

## 4.18 Σημασία της ανάλυσης του προτύπου

Η εφαρμογή της μεθόδου *Rietveld* στην ποιοτική ανάλυση των φάσεων, μας παρέχει πολλά πλεονεκτήματα απέναντι στις παραδοσιακές μεθόδους, οι οποίες εκμεταλλεύονταν μόνο μια μικρή ομάδα προεπιλεγμένων ολοκληρωμένων εντάσεων. Πιο συγκεκριμένα τα πλεονεκτήματα της μεθόδου *Rietveld* είναι τα εξής:

- μερικές από τις σταθερές (π.χ. οι τιμές των  $Z$ ,  $M$  και  $V$ ) παρέχονται ως απλές πληροφορίες δεδομένων και όχι από πειράματα στα εργαστήρια, που εμπεριέχουν σοβαρό κίνδυνο λάθους,
- στο μοντέλο συμμετέχουν όλες οι ανακλάσεις ανεξαρτήτως της επικάλυψης ή όχι,
- το υπόβαθρο προσδιορίζεται καλύτερα, αφού στο ολικό μοντέλο αντιστοιχεί μία συνεχής συνάρτηση,
- οι επιδράσεις της προτιμώμενης διεύθυνσης και της απορρόφησης μειώνονται, αφού συνυπολογίζονται όλα τα είδη ανακλάσεων και σε κάθε περίπτωση οι κατάλληλες παράμετροι μπορούν συχνά να προσδιορίζονται σαν ολοκληρωμένο κομμάτι της ανάλυσης,
- οι παράμετροι της κρυσταλλικής δομής, καθώς και αυτές της συνάρτησης μορφής των ανακλάσεων μπορούν να προσδιοριστούν σαν μέρος της ίδιας ανάλυσης, έτσι ώστε οι φυσικές και χημικές λεπτομέρειες των συγκεκριμένων φάσεων στο μείγμα να προσαρμόζονται αυτόματα.

## 4.19 Δομικές ατέλειες και εύρος των ανακλάσεων.

Η μέθοδος *Rietveld* απαιτεί ένα αρχικό μοντέλο αποτελούμενο από δύο μέρη:

- ένα δομικό μοντέλο που βασίζεται σε προσεγγιστικές θέσεις ατόμων και
- ένα μη δομικό που υπολογίζει τις συνεισφορές των επί μέρους γραμμικών διαγραμμάτων σαν συνάρτηση αναλυτικών ή άλλων διαφορίσιμων συναρτήσεων.

Για να πετύχουμε μία ικανοποιητική προσέγγιση στο προφίλ των μετρήσεων θα πρέπει και τα δύο αυτά να ληφθούν υπόψη. Η ολική ένταση των ανακλάσεων Bragg και, σε πρώτη προσέγγιση, οι θέσεις τους, καθορίζονται από το δομικό μοντέλο, ενώ το μη δομικό μοντέλο και συνεπώς η αναπαράσταση των γραμμών περίθλασης εξαρτάται από το όργανο που χρησιμοποιείται καθώς και από τις μικροδομικές και άλλες ιδιότητες του δείγματος.

Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι οι δομικές ατέλειες πρέπει να συνυπολογίζονται όταν μελετάμε το φυσικό πρότυπο της μορφής των ανακλάσεων. Οι ατέλειες αυτές ποικίλουν και συμπεριλαμβάνουν τις διαστάσεις και τη μορφολογία των συνδεδεμένων περιθλαστικών περιοχών (συνέπειες του κρυσταλλικού μεγέθους), τις μεταβολές των ενδοατομικών αποστάσεων λόγω εσωτερικών τάσεων ή λόγω ανυπαρξίας στοιχειομετρίας, το μικροδυσισμό, τα σφάλματα επιστοίβασης, τις εξαρμώσεις και άλλες μορφές ατομικής αταξίας. Τα μικροδομικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν άμεσα τη μορφή των διαγραμμάτων, το δε μέγεθος επηρεασμού εξαρτάται από την κατεύθυνση και την τάξη μεγέθους του διανύσματος περίθλασης. Γι' αυτό οι παράμετροι της μορφής των ανακλάσεων δεν μεταβάλλονται ομαλά συναρτήσει του  $2\theta$ , ή του  $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$ , με αποτέλεσμα η καμπύλη τους να παρουσιάζει μία "ακανόνιστη" εμφάνιση.

Είναι σημαντικό οι δομικές ατέλειες να έχουν μετρήσιμο αποτέλεσμα στη μορφή των ξεχωριστών (καθαρών) ανακλάσεων, ενώ οι σχέσεις που λαμβάνονται από την ανάλυση του προτύπου να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παραστήσουν την  $\overline{hkl}$  εξάρτηση των παραμέτρων του προφίλ (δηλαδή το εύρος και τη μορφή) στη μέθοδο Rietveld. Με τον όρο " $\overline{hkl}$  εξάρτηση" εννοούμε μία εξάρτηση τόσο στην κατεύθυνση όσο και στην τάξη μεγέθους του  $d^*$ .

Στη μέθοδο Rietveld η ένταση σε κάθε σημείο υπολογίζεται από το δομικό και το μη δομικό μοντέλο. Συχνά όμως δεν παρατηρούνται όλες οι ισχυρές ανακλάσεις Bragg, ειδικά στην περιοχή υψηλών γωνιών (ή μεγάλου  $d^*$ ) του μοντέλου, όπου κάποιες ανακλάσεις υπάρχουν μόνο με τη μαθηματική έννοια. Αν το παρατηρούμενο διάγραμμα περιγράφεται πλήρως με τη χρησιμοποίηση των δύο μοντέλων, τότε είναι δυνατή μία δοκιμαστική φυσική παράσταση του εύρους των ανακλάσεων. Εξ άλλου, οι ατομικές συντεταγμένες δεν χρησιμοποιούνται στην 'ανάλυση προτύπου' για την παραγωγή απροσδιόριστων ανακλάσεων, παρόλο που οι θέσεις των κορυφών μπορούν να περιοριστούν από τις διαστάσεις της κυψελίδας και την ομάδα συμμετρίας χώρου. Η αναπαραγωγή των γραμμικών προφίλ σ' αυτήν την περίπτωση εξαρτάται από το πόσο καλά έχει προσδιοριστεί το πρόβλημα. Υπό τις συνθήκες αυτές είναι αναπόφευκτη μια αβεβαιότητα στη μορφή των υπολοίπων των απροσδιόριστων ανακλάσεων, που βασικά εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο έχουν αναπαραχθεί οι προβληματικές περιοχές.

Τόσο στη μέθοδο Rietveld όσο και στην 'ανάλυση προτύπου' το πρόβλημα της ισχυρής επικάλυψης είναι ασθενώς διευκρινισμένο. Ο καλύτερος (και ίσως ο μόνος) τρόπος για την

αντιμετώπιση των προβληματικών κορυφών είναι να χρησιμοποιήσουμε εξωτερικές πληροφορίες (μεταβολές εύρους και μορφής), για να κατανεύσουμε την ένταση σε ξεχωριστές ανακλάσεις, των οποίων η μορφή είναι μαθηματικώς προκαθορισμένη.

Αξιόπιστες πληροφορίες στα χαρακτηριστικά του προφίλ λαμβάνονται από καλά καθορισμένες κορυφές (καθαρές) με ελάχιστη ή καθόλου επικάλυψη. Γενικά αυτό συμβαίνει μόνο σε μικρές ή μέσες γωνίες για υλικά χαμηλής κρυσταλλικής συμμετρίας. Η τεχνική *Rietveld* δεν είναι κατάλληλη για την ανάλυση τέτοιων κορυφών, αφού δεν είναι γνωστές αρχικά οι ακριβείς ατομικές συντεταγμένες, οπότε ο δομικός προσδιορισμός που βασίζεται σε λίγες ανακλάσεις, μπορεί κάλλιστα να αποβεί αναξιόπιστος.

Μία πιο ικανοποιητική διαδικασία είναι να αναλύσουμε τέτοιες κορυφές μέσω της 'ανάλυσης προτύπου' και να εξαγάγουμε όσες περισσότερες πληροφορίες μπορούμε σχετικά με τις μεταβολές των παραμέτρων του προφίλ συναρτήσει του  $2\theta$ , ή του  $d^*$ .

Προς τούτο οι παράμετροι του γραμμικού προφίλ λαμβάνονται από τόσες ανακλάσεις, όσες μπορούν να προσδιοριστούν αξιόπιστα από την 'ανάλυση προτύπου', και εξετάζεται η εξάρτησή τους από τη γωνία  $2\theta$ , ή το  $d^*$ . Αν από αυτές τις πληροφορίες είναι φανερό ότι οι συνέπειες των ατελειών του δείγματος στην κατανομή της έντασης στις διάφορες ξεχωριστές ανακλάσεις είναι αμελητέες, τότε οι παράμετροι που καθορίζουν τις μεταβολές εύρους και μορφής μπορούν να προσδιοριστούν με το συνηθισμένο τρόπο σε οποιοδήποτε πρόγραμμα *Rietveld*. Αν όμως, τα αποτελέσματα των μικροδομικών ιδιοτήτων είναι σημαντικά, στην αρχή επιβεβαιώνεται η φύση της κάθε υπάρχουσας ατέλειας και στη συνέχεια λαμβάνονται οι σχέσεις εύρους και μορφής των προφίλ των ανακλάσεων  $hkl$  και χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό *Rietveld*.

Κατά κανόνα, οι ατέλειες των δειγμάτων μπορούν να παρασταθούν απευθείας στον προσδιορισμό *Rietveld*, κάτι που έχει πραγματοποιηθεί σε μερικές απλές περιπτώσεις. Παρόλα αυτά, λόγω της δυναμικής πολυπλοκότητας των ελαττωματικών δομών, δεν θα ήταν πρακτικό και σκόπιμο να κάνουμε προβλέψεις για όλες τις πιθανές περιπτώσεις. Για τις περιπτώσεις αυτές συνιστάται η προσέγγιση των δύο σταδίων.

## 4.20 Στάδια προσέγγισης του πειραματικού προφίλ

Ο πρωταρχικός λόγος της ανάλυσης επιδράσεων των κρυσταλλικών ατελειών και των επιδράσεων του οργάνου στη μέθοδο *Rietveld* είναι να δώσουμε μία ακριβή εξήγηση και περιγραφή του εύρους και της μορφής του γραμμικού προφίλ και συνεπώς των σχετιζομένων

ολοκληρωμένων εντάσεων, στην περίπτωση των μετατοπίσεων των κορυφών από τις πραγματικές θέσεις *Bragg*. Οι μετατοπίσεις των κορυφών οφείλονται κυρίως:

- στον κακό μηδενισμό του οργάνου,
- στην μετατόπιση και διαφάνεια των δειγμάτων,
- στις δομικές ατέλειες,
- στην έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας των συστατικών του δείγματος.

Λαμβάνοντας υπόψη την πιθανή πολυπλοκότητα των μικροδομικών χαρακτηριστικών και το γεγονός ότι γενικά η φύση των οποιωνδήποτε ατελειών δεν μας είναι γνωστή εκ των προτέρων (*a priori*), αντιλαμβανόμαστε ότι είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί ακριβής μοντελοποίηση του ολικού προφίλ σε μία ανάλυση *Rietveld*. Για το λόγο αυτό συνιστάται μία **προσέγγιση δύο σταδίων**.

**Στο πρώτο στάδιο** από την ανάλυση προτύπου, για την οποία δεν είναι απαραίτητη καμία δομική πληροφορία, λαμβάνονται:

- η θέση
- η ένταση
- το εύρος και
- κάποιες παράμετροι μορφής ορισμένων ξεχωριστών ανακλάσεων, π.χ. το κλάσμα  $\eta$  (*Lorentz/Gauss*), σχέσεις (4.14), (4.15) και (4.18), ή η παράμετρος  $m$  (*Pearson VII*), σχέσεις (4.11), (4.12), 4.(13), (4.16) και (4.17).

Με τις παραμέτρους αυτές μπορεί να καθοριστεί για όλες τις κορυφές η εξάρτηση του εύρους και της μορφής από τη θέση  $2\theta$  και την κατεύθυνση στον αντίστροφο χώρο του διανύσματος  $d^*$ . Οι παράμετροι αυτές μπορούν να προβλεφθούν ακόμη και για ανακλάσεις που δεν προσδιορίζονται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης του προτύπου, λόγω πολύ ισχυρής επικάλυψης, ή πολύ χαμηλής έντασης. Επί πλέον έχουμε τη δυνατότητα να εκφράσουμε τα αποτελέσματα της ανάλυσης προτύπου με όρους μικροδομικών ιδιοτήτων. Προς τούτο, χρησιμοποιούνται αρχικά προσεγγιστικές τιμές των σταθερών τις κυψελίδας, γνωστές από τη βιβλιογραφία, ενώ οι ακριβείς τιμές τους υπολογίζονται με την προσαρμογή τους στις ακριβείς θέσεις των ανακλάσεων. Οι ακριβείς όμως θέσεις των ανακλάσεων επηρεάζονται από διάφορες αποκλίσεις του οργάνου από την ορθή θέση του, καθώς και από διάφορες πλεγματικές ατέλειες. Για το λόγο αυτό πρέπει να γίνεται προσεκτική χρήση των προγραμμάτων *Rietveld* όταν πρόκειται για τον ακριβή προσδιορισμό των πλεγματικών παραμέτρων, αφού ο προσδιορισμός τους μαζί με άλλες παραμέτρους μπορεί να απορροφήσει κάποιες μετατοπίσεις κορυφών,



οφειλόμενες στις αποκλίσεις του οργάνου ή στις πλεγματικές ατέλειες, που φυσικά είναι λάθος. Αν είναι γνωστές οι παράμετροι της κυψελίδας μπορούμε να εφαρμόσουμε μία ειδική, *περιοριστική μέθοδο ανάλυσης προτύπου*.

Άλλο πλεονέκτημα της *ανάλυσης προτύπου* είναι το γεγονός ότι οι εντάσεις αντιθέτων ανακλάσεων Bragg (π.χ.  $hkl$  και  $\overline{hkl}$ ) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εκ των προτέρων καθορισμό της δομής.

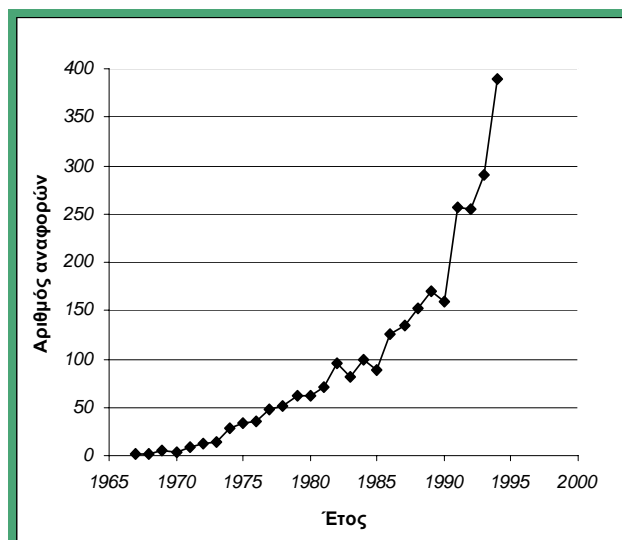
**Στο δεύτερο στάδιο** χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό *Rietveld* (ημι)εμπειρικές σχέσεις που περιγράφουν την συμπεριφορά του εύρους και της μορφής και ίσως και της θέσης των ανακλάσεων, σαν συναρτήσεις του  $2\theta$ , ή του  $d^*$ , και του  $\overline{hkl}$ . Μετά τον ορισμό της συνάρτησης μορφής των ανακλάσεων, υπολογίζονται οι παράμετροί τους με μεθόδους *ανάλυσης προτύπου*, ενώ εξετάζονται οι μεταβολές τους συναρτήσει του  $2\theta$ , ή του  $d^*$ . Αυτό είναι ένα βασικό προκαταρκτικό στάδιο σε όλες τις εφαρμογές της μεθόδου *Rietveld*. Συγκρίνοντας την μεταβολή εύρους με την καμπύλη επίλυσης για το χρησιμοποιούμενο όργανο, γίνεται αμέσως εμφανής η σημασία οποιασδήποτε ένδειξης διεύρυνσης των ανακλάσεων. Επίσης, από το σάρωμα της καμπύλης μπορεί να επιβεβαιωθεί αν η διεύρυνση είναι '*ισότροπη*' ή '*ανισότροπη*'. Σε αυτό το στάδιο είναι απολύτως επιθυμητό, αν φυσικά είναι εφικτό, να μειώσουμε την επίδραση της κρυσταλλικής ατέλειας στο εύρος των ανακλάσεων, με κατάλληλη επεξεργασία των δειγμάτων, π.χ. σκλήρυνση, με θέρμανση και ψύξη τους. Σε κάθε περίπτωση, το εύρος της καμπύλης των ανακλάσεων συναρτήσει του  $2\theta$ , ή του  $d^*$ , μας παρέχει μία βάση μοντελοποίησής του στα επόμενα στάδια του προσδιορισμού της δομής με την μέθοδο *Rietveld*.

## 4.21 Τεχνικές επίλυσης δομής

Για τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών υπάρχει μια μακρόχρονη παράδοση χρησιμοποίησης μεθόδων περίθλασης σκόνης. Τα πρώτα παραδείγματα ασχολούνταν αναπόφευκτα με τις δομές απλών υλικών όπως μέταλλο σιδήρου (*Hull 1917*), και παρόλο που για πολλές δεκαετίες οι μέθοδοι σκόνης χρησιμοποιούνταν κατά κύριο λόγο σαν μέσο ποσοτικής ανάλυσης αναφέρεται ένας μικρός μόνο αριθμός δομών που προσδιορίστηκαν, όπως π.χ. το  $\alpha$ - και  $\beta$ - $UF_5$  (*Zachariasen 1949*).

Οι μελέτες αυτού του τύπου βασίζονται κυρίως σε **γεωμετρικές υποθέσεις** και **μεθόδους δοκιμής και σφάλματος (trial-and-error)**.

Παρόλα αυτά οι μέθοδοι σκόνης περιορίζονται κατά κύριο λόγο σε μελέτες απλών δομών, έως ότου **η πρώτη διατύπωση της μεθόδου Rietveld, το 1969**, επέκτεινε τους στόχους στον προσδιορισμό σύνθετων, μικρής συμμετρίας κρυσταλλικών ενώσεων, που μπορούσαν να περιέχουν μέχρι και 50 άτομα στην ασύμμετρη μονάδα. Αυτή η σημαντική ανακάλυψη διατάραξε τα λιμνάζοντα νερά και οδήγησε αναπόφευκτα σε μια επανεξέταση των μεθόδων που ήταν διαθέσιμες για την επίλυση αγνώστων δομών. Η επαναστατική πορεία της μεθόδου *Rietveld*, από την εμφάνισή της και μετά, απεικονίζεται στο *Σχήμα. 4.11*.



*Εικ. 4.11. Αριθμός αναφορών στη μέθοδο Rietveld ανά έτος από το 1967 έως 1994.*

Αρκετές έμμεσες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία στον καθορισμό δομών από δεδομένα σκόνης, αλλά οι πρόσφατες πρόοδοι τόσο στις υπολογιστικές τεχνικές, όσο και σ' αυτές των οργάνων, μας οδήγησαν στο σημείο όπου είναι δυνατό να αντιμετωπίσουμε αυτό το πρόβλημα με ένα συστηματικό τρόπο. Αυτές οι προσεγγίσεις είναι γνωστές ως **εξ αρχής (ab initio) τεχνικές προσδιορισμού δομής**.

Από πλευράς οργάνων, οι βελτιωμένες διατάξεις ακτίνων-Χ, σύγχροτρον, αλλά και νετρονίων, έχουν οδηγήσει σε δραματικές μειώσεις επικάλυψης κορυφών, που είναι αναμφίβολα η βασική πηγή ασάφειας στη λήψη πληροφοριών για τις ολοκληρωμένες εντάσεις. Παράλληλα, οι πρόοδοι στις υπολογιστικές τεχνικές, για παράδειγμα η χρησιμοποίηση αρνητικών τεταρτημορίων σε άμεσες μεθόδους, συνεισέφεραν επίσης σημαντικά.

Σήμερα, οι μέθοδοι περίθλασης σκόνης παίζουν τον κεντρικό ρόλο στην ανακάλυψη και χαρακτηρισμό νέων υλικών. Θα μπορούσαμε άνετα να προσδιορίσουμε μια νέα κρυσταλλική φάση με την περίθλαση ακτίνων-Χ, εάν είχαμε την δυνατότητα παρασκευής μονοκρυστάλλων. Για υλικά όμως, τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν μόνο σε πολυκρυσταλλική μορφή, ή πρέπει να μελετηθούν κάτω υπό διαφορετικές συνθήκες, π.χ. θερμοκρασίας ή πίεσης, ο κρυσταλλογράφος αναγκάζεται να βασιστεί σε τεχνικές σκόνης. Πρέπει να έχουμε υπόψη μας όμως, ότι το δύσκολο αυτό εγχείρημα σπανίως προσεγγίζεται εύκολα, χωρίς περαιτέρω γνώσεις. Σήμερα είναι διαθέσιμη μια ευρεία κλίμακα προηγμένων φυσικών μεθόδων για τη μελέτη

κρυσταλλικής σκόνης και πολλές από αυτές μπορούν να μας δώσουν χρήσιμες προκαταρκτικές πληροφορίες. Η *γνώση της χημικής σύστασης* του υλικού είναι προφανώς ένα βασικό δεδομένο, το οποίο συνήθως μπορεί να βρεθεί με κλασικές μεθόδους, ή με *αναλυτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο)*.

Άλλες χρήσιμες μέθοδοι συμπεριλαμβάνουν τις *φασματοσκοπίες IR* και *Raman*, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες, που σχετίζονται με τη συμμετρία συγκεκριμένων ομάδων μέσα σε μία δομή, και τη *φασματοσκοπία Moessbauer*, που δίνει πληροφορίες για το αν μια θέση συμμετρίας καταλαμβάνεται από άτομα σιδήρου και σε ποια οξειδωτική κατάσταση βρίσκονται αυτά.

Αυτές οι συμπληρωματικές πληροφορίες πρέπει κατά προτίμηση να λαμβάνονται πριν επιχειρήσουμε να καθορίσουμε τη δομή με μεθόδους περίθλασης σκόνης.

## 4.22 Προϋποθέσεις προσδιορισμού της δομής

Ο προσδιορισμός μιας κρυσταλλικής δομής είτε με μονοκρυσταλλικές μεθόδους είτε με μεθόδους σκόνης, μπορεί κάλλιστα να γίνει ακολουθώντας μια σειρά από διακριτά βήματα, τα εξής:

- *Καταγραφή του προτύπου περίθλασης.*
- *Καθορισμός του κρυσταλλικού συστήματος (π.χ. κυβικό, ρομβικό, κτλ.) και των παραμέτρων πλέγματος.*
- *Προσδιορισμός της ομάδας συμμετρίας χώρου (O<sub>SH</sub>).*
- *Επίλυση του προβλήματος φάσεων.*
- *Καθορισμός μιας προσεγγιστικής δομής, που πληροί κάποιες αρχικές προϋποθέσεις.*
- *Προσδιορισμός της δομής*
- *Refinement της δομής.*

Με δεδομένα μονοκρυστάλλου, που έχουν συλλεγεί από ένα αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων-X, η αλληλουχία των βημάτων που ακολουθείται είναι καθορισμένη και συνήθης. Η κυψελίδα προσδιορίζεται αυτόματα με μια διερεύνηση περίπου μιας εικοσάδας ανακλάσεων (δεσμών του αντιστρόφου πλέγματος), η ομάδα συμμετρίας χώρου καθορίζεται από κάποιες *συστηματικές κατασβέσεις* και το πρόβλημα φάσης λύνεται με τη *μέθοδο Patterson* ή με *άμεσες μεθόδους*. Η μέθοδος *Patterson* χρησιμοποιείται συνήθως σε κρυσταλλικές ενώσεις που

έχουν ένα, ή περισσότερα βαριά άτομα (*μέθοδος βαρέως ατόμου*), όπως συμβαίνει σε πολλά οργανομεταλλικά υλικά, ενώ οι άμεσες μέθοδοι είναι κατάλληλες για οργανικά συστατικά, άλατα και άλλα συνεχή στερεά. Η δομή σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση ενός συνδυασμού τεχνικών *ελαχίστων τετραγώνων* και *Fourier διαφορών*.

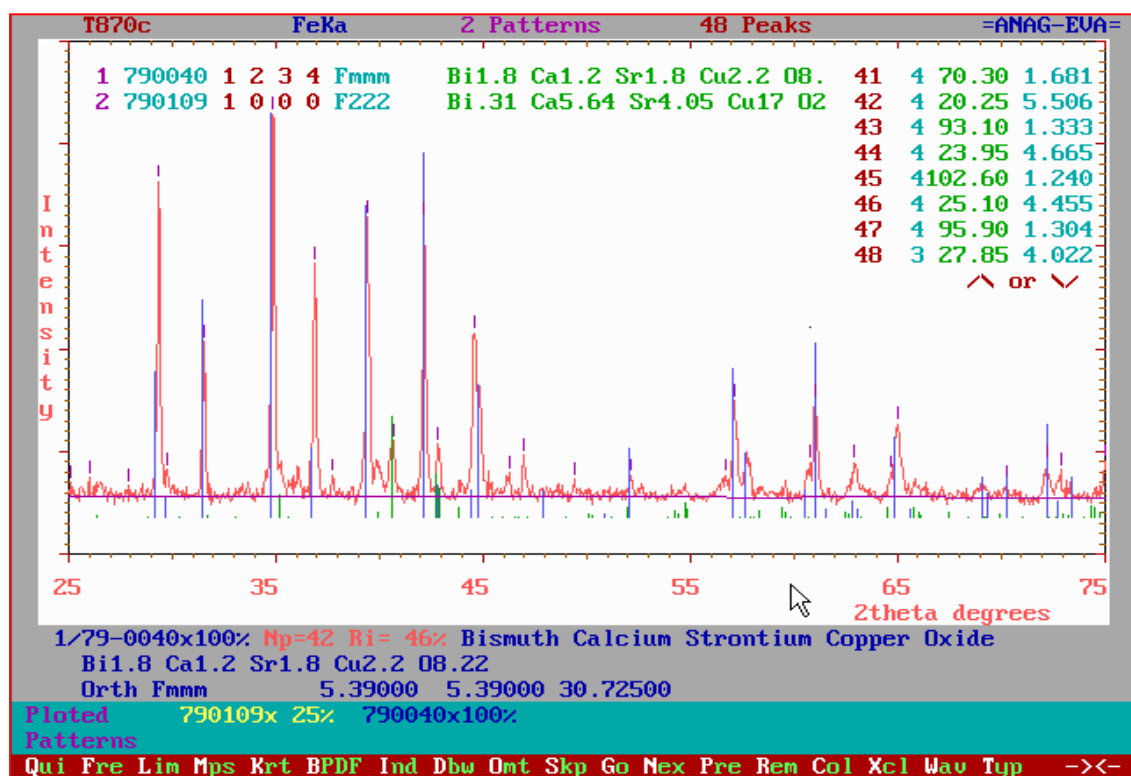
Στις μεθόδους σκόνης υπάρχουν σοβαρές δυσκολίες, οι περισσότερες από τις οποίες δημιουργούνται επειδή οι τριών διαστάσεων πληροφορίες έντασης (γωνίες  $\chi$ ,  $\varphi$ ,  $\omega$ , ή συντεταγμένες  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ), στην περίπτωση μονοκρυστάλλου, *περιορίζονται σε μία μόνο διάσταση στην περίπτωση κρυσταλλικής σκόνης (γωνία  $2\theta$ )*. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να πέφτουν πολλές ανακλάσεις στην ίδια περίπου θέση,  $2\theta$ , και να δημιουργείται μια αμοιβαία επικάλυψή τους, η οποία εισάγει τις γνωστές επιπλοκές του διαχωρισμού τους σε όλα τα στάδια καθορισμού της δομής.

## 4.23 Εμπειρικές μέθοδοι προσδιορισμού δομής.

Είναι σημαντικό να μη ξεχνάμε ποτέ, ότι η μέθοδος *Rietveld* είναι μία διαδικασία προσδιορισμού δομής, που περατώνεται επιτυχώς όταν μας προσφέρει ένα λογικό βελτιωμένο αρχικό μοντέλο. Για την εξεύρεση αρχικών μοντέλων έχουν αναπτυχθεί ορισμένες στρατηγικές, αφού προηγουμένως προσδιοριστούν οι διαστάσεις της κυψελίδας. Οι διεργασίες που γίνονται συνήθως είναι :

- *Χαρακτηρισμός και διαχωρισμός φάσεων με τη μέθοδο ταυτοποίησης, χρησιμοποιώντας προς τούτο τη βάση δεδομένων 'PDF' (Powder Diffraction File) και το πρόγραμμα διερεύνησης 'EVAWIN' (Σχήμα.5.12) ή 'DRXWIN'.*
  - *Ανέυρεση ενός ισοδομικού υλικού γνωστής δομής.*
  - *Χρήση μεθόδων Fourier διαφορών για την διερεύνηση παραγώγων γνωστών δομών.*
  - *Εφαρμογή της μεθόδου δοκιμής και σφάλματος (trial-and-error).*
  - *Εφαρμογή τεχνικών μοντελοποίησης με ηλεκτρονικό υπολογιστή.*

Συνήθως ακολουθούμε τις ακόλουθες εμπειρικές μεθόδους.



Σχήμα 4.12. Ταυτοποίηση διαγράμματος σκόνης (δύο patterns) με τη βοήθεια της βάσης 'PDF' και του προγράμματος 'ANAG-EVA' (A.C. Stergiou, 1996).

**Μέθοδος 1.** Πριν επιχειρήσουμε να επιλύσουμε τη δομή με οποιαδήποτε μέθοδο, πρέπει προηγουμένως να εξετάσουμε προσεκτικά, μήπως έχει ήδη χαρακτηριστεί κάποιο αντίστοιχο προς το υπό μελέτη ισοδομικό υλικό. Ο προτιμότερος τρόπος για να φέρουμε εις πέρας αυτή τη διερεύνηση, είναι να εξετάσουμε μια κατάλληλη βάση δεδομένων, για παράδειγμα τη βάση δεδομένων ανόργανων κρυσταλλικών δομών (*Inorganic Crystal Structure Database, ICSD*), για κάποιο υλικό με παρόμοια στοιχειομετρία και παρόμοιες παραμέτρους πλέγματος με αυτό που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Η διαδικασία αυτή μπορεί να μας γλιτώσει από πολλή και άσκοπη δουλειά.

**Μέθοδος 2.** Η προσέγγιση με διαφορές *Fourier*, έχει ερευνηθεί επίσης εκτενώς, αλλά έχει το μειονέκτημα ότι τα μεγέθη των ξεχωριστά παρατηρούμενων  $I_{obs}$  τιμών είναι σε πολλές περιπτώσεις αβέβια λόγω της επικάλυψης των ανακλάσεων. Παρόλα αυτά, όταν έχουν εντοπιστεί και προσδιοριστεί οι περισσότερες από τις ατομικές θέσεις, η διαδικασία *Rietveld* παρέχει μία λίστα προσεγγιστικών παρατηρούμενων εντάσεων,  $I_{obs}$ , η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με τις υπολογιζόμενες εντάσεις,  $I_{calc}$ , σε μία ανάλυση διαφορών *Fourier*. Η μέθοδος αυτή πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή και έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε κάποιες ενδιαφέρουσες περιπτώσεις, για τις οποίες ήταν ήδη πολύ γνωστή μία συγγενής δομή. Οι στρατηγικές που βασίζονται πάνω σε παράγωγα γνωστών δομών είναι πολύ σημαντικές στη

χημεία στερεάς κατάστασης, αλλά όπως και η μέθοδος *I*, είναι προφανώς ακατάλληλες για το χαρακτηρισμό εντελώς καινούριων δομικών τύπων.

**Μέθοδος 3.** Για καινούριες δομές, οι ερευνητές έχουν αναγκαστεί να στηριχθούν βασικά πάνω σε *προσεγγίσεις δοκιμής και σφάλματος*. Αυτές συμπεριλαμβάνουν συχνά τη χρήση δεδομένων ακτίνων-*X* για καθορισμό των θέσεων βαρέων ατόμων από συναρτήσεις κυκλικής κατανομής (*Patterson*), και νετρονίων για τον εντοπισμό ελαφρύτερων ατόμων και τον ακριβή προσδιορισμό της δομής με μεθόδους *Rietveld*. Για παράδειγμα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τη εργασία του *Taylor* στο τετραβρωμίδιο ουρανίου (*UBr<sub>4</sub>*). Το ουράνιο εντοπίστηκε από τις ακτίνες-*X* και τα ελαφρύτερα αλογόνα άτομα τοποθετήθηκαν στις θέσεις τους με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος, χρησιμοποιώντας δεδομένα νετρονίων (*Taylor & Wilson, 1974*).

**Μέθοδος 4.** Η *προσέγγιση δοκιμής και σφάλματος* για την επίλυση δομών, αν και μερικές φορές είναι αναπόφευκτη, είναι εξαιρετικά χρονοβόρα και συχνά χωρίς αποτέλεσμα. Τον τελευταίο καιρό γίνονται προσπάθειες για αυτοματοποίηση της διαδικασίας, ώστε να εξαλειφθεί η πιθανότητα απώλειας κάποιων βιώσιμων μοντέλων κατά τη διάρκεια της διερεύνησης. Σε αντίθεση με τους ανθρώπους, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές δεν βαριούνται όταν εξετάζουν ένα μεγάλο αριθμό πιθανοτήτων. Αυτήν την αυτοματοποιημένη διαδικασία δοκιμής και σφάλματος την ονομάσαμε *μοντελοποίηση με ηλεκτρονικό υπολογιστή*.

Παρόλη την αναμφίβολη σημασία και ισχύ των παραπάνω μεθόδων, παραμένει ένα σημαντικό ποσοστό δομικών προβλημάτων, που όχι μόνο δεν επιλύεται αλλά ούτε καν πλησιάζεται από οποιαδήποτε εμπειρική προσέγγιση.

## 4.24 Εφαρμογές της Ανάλυσης *Rietveld* Πρόγραμμα "DBWS-9411"

### 4.24.1 Γενικά

Το πρόγραμμα 'DBWS-9411' (*Young, Sakthivel, Moss & Paiva-Santos, 1995*) σχεδιάστηκε για να εφαρμόσει τη μέθοδο *Rietveld* και να κάνει *refinement* σε δομές, χρησιμοποιώντας δεδομένα περίθλασης ακτίνων-*X* και νετρονίων σε ψηφιακή μορφή. Τα δεδομένα αυτά λαμβάνονται συχνά κάτω από διαφορετικές συνθήκες πειραματικών διατάξεων, ανάλογα με τα όργανα που χρησιμοποιούνται. Για το λόγο αυτό το πρόγραμμα χρειάστηκε να έχει κάποια ευελιξία ως προς την ανάγνωση των δεδομένων. Για την ορθή λειτουργία του προγράμματος απαιτείται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας να είναι σταθερό, η δε σάρωση της γωνίας  $2\theta$  να γίνεται με ίσα βήματα.

Το πρόγραμμα ‘DBWS-9411’ είναι η τελευταία από μια σειρά εκδόσεων, το οποίο αφού ενημερώθηκε και αναβαθμίστηκε, δημιουργήθηκε ένα πακέτο που εκτός από το κυρίως πρόγραμμα (*Source & EXE*), περιλαμβάνει τις οδηγίες χρήσης (*user guides*) και δύο αρχεία εισόδου. Το πρώτο είναι το αρχείο των δεδομένων (*sample.dat*) και το δεύτερο το αρχείο ελέγχου ή συνθηκών (*sample.ins*), προκειμένου να έχει έχει ο χρήστης τη δυνατότητα δοκιμής και ελέγχου. Το 1990 κυκλοφόρησε η πρώτη έκδοση για PC και αργότερα άρχισαν να δίνονται μαζί με το πακέτο και γραφικά προγράμματα, συμβατά με PC (MSDOS) για τη απεικόνιση των αποτελεσμάτων του προγράμματος.

Η πρώτη έκδοση ‘DBW2.9’ γράφηκε από τους *Young & Wiles (1981)*, παίρνοντας το όνομα, ‘DBW’, από τα αρχικά του ονόματος του δεύτερου από τους συγγραφείς, *D.B.Wiles*. Το πρόγραμμα γράφηκε σε Γλώσσα *FORTRAN-IV* ενσωματώνοντας μερικά τμήματα από το πρώτο πρόγραμμα του *Rietveld (1969)* και συγκεκριμένα το σύστημα των κωδικών (*codewords*), τις ανισότροπες θερμικές παραμέτρους (*A.W. Hewat*), καθώς και τις διεργασίες που εισάγει η Ο.Σ.Χ. και ο προσδιορισμός της πολλαπλότητας των ανακλάσεων (*A.C.Larson*). Το πρόγραμμα γράφηκε για να μπορεί να χρησιμοποιεί δεδομένα περίθλασης, είτε ακτίνων-X, είτε νετρονίων και διαμορφώθηκε έτσι, ώστε εύκολα να περνάς από το ένα είδος στο άλλο. Μερικά από τα καινούρια χαρακτηριστικά που είχε το πρόγραμμα ήταν και η δυνατότητα επιλογής της συνάρτησης μορφής του προφίλ, η εισαγωγή ενός μοντέλου *background* που οι παράμετροί του μπορούσαν να βελτιστοποιηθούν, η δυνατότητα επεξεργασίας πολλών φάσεων συγχρόνως και άλλα, για τα οποία αναλυτικότερα αναφέρονται σε εργασία τους οι *Young & Wiles (1981)*. Το ‘DBW2.9’ όμως είχε μερικά σφάλματα και σύντομα ακολούθησε το ‘DBW3.2’ (1982), που γράφηκε σε γλώσσα *FORTRAN-V*. Το ‘DBW3.2’ αντικαταστάθηκε από το ‘DBW3.2S’ το οποίο προέκυψε μετά από μια πιο προσεκτική ματιά από τον *A. Sakhivel (1987)*, που χρησιμοποίησε τα *standards* της *ANSI FORTRAN 77*, και πρόσθεσε στο όνομα του προγράμματος το αρχικό του ονόματός του, *S*, σε αυτήν και τις μετέπειτα εκδόσεις. Κατόπιν ακολούθησαν οι εκδόσεις ‘DBWS-8711’ (Νοέμβρης 1987), ‘DBWS-8804’ (Απρίλης του 1988), που από λάθος επέτρεπε την επεξεργασία μόνο δύο φάσεων αντί των προβλεπόμενων οκτώ. Το λάθος αυτό διορθώθηκε στη έκδοση ‘DBWS-8804a’.

Η επόμενη μεγάλη αλλαγή ήταν η προσαρμογή του προγράμματος σε *PC*-τύπους υπολογιστών και αυτό έγινε με το πρόγραμμα ‘DBWS-9006PC’. Αυτή η έκδοση με την αφαίρεση της *subroutine* ‘*CalComp*’ έγινε εξ ολοκλήρου *ANSI FORTRAN 77*. Το πρόγραμμα αυτό το έκαναν *combilation* με επιτυχία και το έτρεξαν αρκετές εκατοντάδες χρήστες, σε μικρούς και μεγάλους υπολογιστές. Οι βασικές διαφορές των διαφόρων εκδόσεων αναφέρονται σε προηγούμενη έκδοση του οδηγού χρήσης από το ‘DBWS-8804’ έως το ‘DBWS-9006’.

Οι κύριες διαφορές μεταξύ της τελευταίας έκδοσης 'DBWS-9411' και της 'DBWS-9006' είναι:

Αναδιάταξη του αρχείου ελέγχου (*sample.ins*) ώστε να γίνει περισσότερο φιλικό.

- Πρόσθεση τεσσάρων μοντέλων τραχύτητας με παραμέτρους δυνάμενες να βελτιστοποιηθούν.
- Πρόσθεση μιας συνάρτησης μορφής της *split Pearson VII*, για να προβλεφθεί ένας άλλος τρόπος μοντελοποίησης της ασυμμετρίας του προφίλ.
- Πρόσθεση μιας *subroutine* για την ποσοτική ανάλυση των φάσεων.
- Δυνατότητα αυξομείωσης των βασικών πινάκων για να εξοικονομείται χώρος και χρόνος (μέσω του αρχείου '*param.inc*').
- Δυνατότητα εμφάνισης αποτελεσμάτων στην οθόνη καθώς τρέχει το πρόγραμμα για κάθε κύκλο του *refinement*.
- Πρόσθεση δύο αρχείων εξόδου του '*PLOTINFO*' και του '*PLOTINFO.BIN*', που περιέχουν κατάλληλες πληροφορίες για τη γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων. Χρησιμοποιώντας τα αρχεία αυτά το πρόγραμμα '*DMPLOT*' (*H. Marciniak*), εκτός των διαγραμμάτων *Iobs*, *Icalc* και *Iobs-Icalc*, απεικονίζει τους δείκτες *Miller* σε θέση αντίστοιχη της κορυφής κάθε ανάκλασης και επί πλέον τα υπολογισμένα προφίλ των διαφόρων φάσεων, εφόσον το δείγμα είναι πολυφασικό.
- Αλλαγή στον στατιστικό δείκτη των *Durbin-watson*, *d*, ο οποίος κατά προτίμηση υπολογίζεται χωρίς στατιστικό βάρος

Στις προηγούμενες παραγράφους δόθηκε αναλυτικά η μέθοδος *Rietveld*. Επειδή όλο το θεωρητικό υπόβαθρο της ανάλυσης, με τις μεθόδους, τα μοντέλα και τα μαθηματικά έχει ενσωματωθεί στο πρόγραμμα 'DBWS-9411' δεν θεωρείται σκόπιμο να ξανααναφερθούμε σε αυτά.

#### 4.24.2 Αρχεία εισόδου-εξόδου

##### Είσοδος

Για τη λειτουργία του προγράμματος χρειάζονται να εισαχθούν τα εξής αρχεία:

##### Αρχείο **sample.ins**

όπου περιέχονται όλες οι πληροφορίες οι σχετικές με τις συνθήκες μέτρησης, οι αρχικές παράμετροι του background, όλα τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία, (ΟΣΧ, αριθμός ατόμων ανά κυψελίδα, οι συντεταγμένες των ατόμων, οι θερμοί παράγοντες αυτών, ο βαθμός κατάληψης



των ατομικών θέσεων), οι παράμετροι της κυψελίδας, οι παράμετροι μορφής του προφίλ, οι παράμετροι της ασυμμετρίας κ.ά., πληροφορίες για τον τρόπο που θα διεξαχθεί το *refinement*. Στο τέλος του προγράμματος το αρχείο αυτό τροφοδοτείται με τα τελικά αποτελέσματα και ξαναχρησιμοποιείται σε επόμενα στάδια επεξεργασίας της δομής.

#### Αρχείο **sample.dat**

όπου περιέχεται μια αρχική γραμμή που δίνει σε  $2\theta$ : την αρχή, το σταθερό βήμα και το τέλος της μέτρησης. Στη συνέχεια ακολουθούν όλες οι εντάσεις των μετρήσεων σε οκτώ στήλες. Η ενάτη στήλη αντιστοιχεί στη γωνία  $2\theta$  της τελευταίας στήλης και δεν χρησιμοποιείται από το πρόγραμμα.

#### **Έξοδος**

Εξ άλλου με την εκτέλεση του προγράμματος δημιουργούνται τα εξής αρχεία:

#### Αρχείο **sample.res**

όπου περιέχονται οι τελικοί δείκτες αξιοπιστίας

#### Αρχείο **sample.atm**

όπου περιέχονται η Ο.Σ.Χ. οι παράμετροι της κυψελίδας και οι κλασματικές συντεταγμένες των ατόμων. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα '*BONDLA*' για τον υπολογισμό των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων και των γωνιών μεταξύ των δεσμών.

#### Αρχείο **sample.lst**

όπου περιέχονται αναλυτικά όλες οι απαραίτητες πληροφορίες της δομής, όπως βρέθηκαν με τους διαδοχικούς κύκλους υπολογισμών.

#### Αρχεία **PLOTINFO** και **PLOTINFO.BIN** (*binary*)

περιέχουν πληροφορίες για την απεικόνιση των προφίλ *Iobs*, *Icalc*, *Iobs-Icalc*, των δεικτών *Miller* και των προφίλ των υπολογισμένων φάσεων, εάν το δείγμα είναι πολυφασικό.

## Βιβλιογραφία

- A.X. Στεργίου, Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής**, Από τον Laue στον Rietveld, Εκδόσεις Ζήτη, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, 2003.
- Abramowitz, M. & Stegun, I. A. (1966). "Handbook of Mathematical Functions: Applied Mathematics Series 55, National Bureau of Standards, pp. 771-802.
- Ahitee, M., Nurmela, M., Suortti, P. & Jaevinen, M. (1989). *J. Appl. Cryst.*, **22**, 261.
- Albinati, A. & Willis, B.T.M. (1982). *J. Applied Cryst.*, **15**, 361.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M.C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.*, **27**, 435.
- Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). *Nucl. Instrum. Methods.* **3**, 223.
- Cox, D. E., Toby, B. H., and Eddy, M. M. (1988). *Austral. J. Phys.*, **41**, 117.
- Cox, D. E. (1992). "Synchrotron Radiation Crystallography", ed. by P. Coppens, Academic Press, London, Chap. 9.
- David, W. I. F. (1988). "Neutron Scattering at a Pulsed Source", ed. by R.J. Newport, B.D. Rainford & R. Cywinski, Adam Hilger, Bristol, Chap. 12.
- David, W. I. F. & Mathewman, J.C. (1985). *J. Appl. Cryst.*, **18**, 461.
- Dollase, W. A. (1986). *J. Appl. Cryst.*, **19**, 267.
- Giacovazzo, C., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M. (1992). "Fundamentals of Crystallography". Oxford University Press, Oxford, p. 122.
- Hall, Jr., M. M., Veeraraghavan, V. G., Rubin, H. & Winchell, P.G. (1997). *J. Appl. Cryst.*, **10**, 66.
- Hewat, A. W. (1979). *Acta Cryst.*, A, **35**, 248
- Hill, R. J. (1993). "The Rietveld Method", ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap 5.
- Hill, R. J. & Flack, H. D. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 356.
- Hill, R. J. & Howard, C. J. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 467.
- Howard, C. J. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 64.
- International tables for crystallography* (1983). Vol. I. Reidel, Dordrecht.
- International tables for crystallography* (1992). Vol. III. Kluwer, Dordrecht.
- Izumi, F. (1989). *Rigaku J.*, **6**, No 1, 10.
- Izumi, F. (1993). "The Rietveld Method", ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 13.
- Izumi, F. (1993a). *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, **29**, 11.
- Izumi, F., Asano, H., Munata, H., and Watanabe, N. (1987). *J. Appl. Cryst.*, **20**, 411.

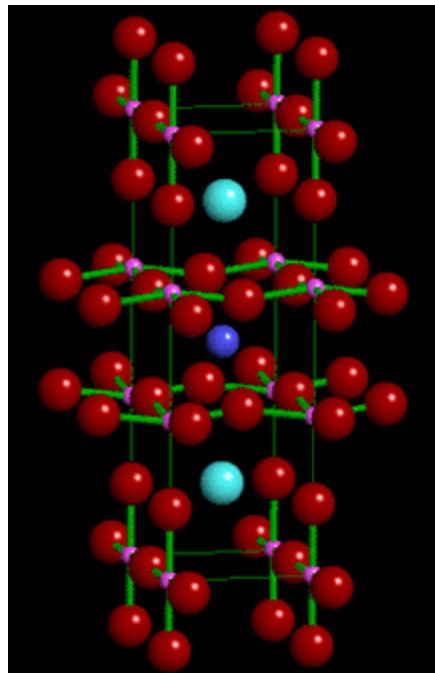
- Izumi, F. & Takayama-Muromachi, E. (1995). "High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering: New Concepts and Technology", ed. by D. Shi, Pergamon, Oxford, Chap. 3.
- Izumi, F. (1996). "Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis", ed. by H. Saisho and Gohshi, Elsevier Science, Amsterdam, Chap.7.
- Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (1990). "GSAS, General Structure Analysis System", LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico.
- Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J.L. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 447.
- March, A. (1932). *Z. Kristallogr.*, **81**, 285.
- Parrish, W. (1992). *International tables for crystallography* (1992). Vol. III. Kluwer, Dordrecht.
- Pawley, G. S. (1981). *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357.
- Pitschke, W., Hermann, H. & Mattern, N. (1993). *Powder Diffraction*, **8**, 74.
- Pitschke, W., Mattern, N. & Hermann, H. (1993). *Powder Diffraction*, **8**, 223.
- Post, J. E. & Bish, D. L. (1989). "Modern Powder diffraction", ed. by D. L. Bish & J. Post., Mineral. Soc. Am., Washington, D.C., Chap.9.
- Prince, E. (1981). *J. Appl. Cryst.*, **14**, 157.
- Prince, E. (1993). "The Rietveld Method", ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 3.
- Rietveld, H. M. (1967). *Acta Cryst.*, **22**, 151.
- Rietveld, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65.
- Rouse, K. D., Cooper, M. J., York, E.J. & Chakera, A (1970). *Acta Cryst.*, **A**, **26**, 682.
- Sakthivel, A. & Young, R. A. (1992). "User's Guide to Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns".
- Sasa, Y. & Uda, M. (1976). *J Solid State Chem.*, **18**, 63.
- Sparks, C. J., Kumar, R., Specht, E. D. Zschak, P. & Ice, G. E. (1992). *Adv. X-Ray Anal.* **35**, 57.
- Taylor, Miller & Bibby (1986). *Z. Krist.*, **176**, 183.
- Taylor (1987) *Z. Krist.*, **181**, 151.
- Taylor, J. C. & Mutulus, C. E. (1991). *J. Appl. Cryst.*, **24**, 14.
- Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79.
- Toraya, H, Mamuro F.& Yamamase (1984). *Acta Cryst.* **B40**,145.
- Toraya, H. (1990). *J. Appl. Cryst.*, **23**, 485.
- Toraya, H. & Mamuro, F. (1981). *Mineral. J.*, **10**, 211.
- Von Dreele, R. B. (1989). "In Modern powder diffraction", ed. by D. L. Bish & J. Post., Mineral. Soc. Am., Washington, D. C., Chap.11.
- Von Dreele, R. B., Jorgensen, J. D. & Windsor, C. G.(1982). *J. Appl. Cryst.*, **15**, 581.

- Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W. & Buchanan, D. N. E. (1974). *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, 1369.
- Wiles, D. B. & Young, R. A. (1981). *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149.
- Young, R. A. (1993). “*The Rietveld method*”. ed. by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 1.
- Young, R. A. & Desai, P. (1989). *Arch. Nauk.Mater.*, **10**, 71.
- Young, R. A. & Sakthivel, A. (1988). *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 416
- Young, R. A., Sakthivel, A., Moss, T. S. & Paiva-Santos, C.O. (1995). *J. Appl. Cryst.*, **28**, 366.
- Young, R. A. and Wiles, D. B. (1982). *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430.
- Zachariasen, W. H. and Ellinger, F. H. (1963). *Acta Crystallogr.* **16**, 369.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

## ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΣΕΙΡΩΝ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



*Κρυσταλλική δομή του of  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  
"1-2-3" Υπεραγωγός.*



## 5.1 Υπεραγώγιμα υλικά και παρασκευή τους

**Η παραγωγή υπεραγώγιμων υλικών** διακρίνεται σε δύο κυρίως τύπους παραγωγής: Την παραγωγή υπεραγώγιμου υλικού που παρασκευάζεται εργαστηριακά και την παραγωγή υπεραγώγιμου υλικού που παρασκευάζεται για βιομηχανική χρήση. Επειδή κάθε ένας τύπος υλικού είναι εξαιρετικά ακριβός σε κόστος υλικών, σε μέθοδο μέτρησης, βελτιστοποίησης και τελικής επεξεργασίας είναι σκόπιμο να αναφέρουμε ότι έχουμε την δυνατότητα επιλογής ώστε να σχεδιάσουμε τις φάσεις παρασκευής του, πριν το τελικό αποτέλεσμα.

Η παραγωγή των υλικών αυτών γίνεται κυρίως σε τέσσερα στάδια τα εξής :

- a) στάδιο σύνθεσης** του υπεραγώγιμου υλικού σε μορφή σκόνης, ταινίας, υπεραγώγιμου φιλμ (superconducting films), στερεού (bulk), πολυμερούς ή άλλη μορφή,
- b) στάδιο μορφοποίησης και παραγωγής** και λήψη του τελικού προϊόντος,
- c) στάδιο μελέτης των ιδιοτήτων του υλικού που παρασκευάστηκε με XRD, SEM, TEM, SQUID** και άλλες τεχνικές και
- d) στάδιο βελτιστοποίησης του υλικού**, για να πάρουμε το καθαρότερο και 100% μονοφασικό υπεραγώγιμο υλικό.

### Στάδιο της σύνθεσης υπεραγώγιμων υλικών

**Το στάδιο της σύνθεσης** του υπεραγώγιμου υλικού σε κάθε είδους σκόνη, ταινίας, φιλμ, στερεού, πολυμερούς ή σε άλλη μορφή ουσιαστικά αφορά την :

- προεργασία της στοιχειομετρικής αναλογίας που πρέπει να έχουν τα οξείδια ή τα υλικά τα οποία θα αποτελούν τον υπεραγωγό και
- την θέρμανση των υλικών τα οποία αποτελούν τον υπεραγωγό.

Για τον σκοπό αυτό απαιτείται να γνωρίζουμε εκ των προτέρων το υλικό που πρόκειται να παρασκευαστεί και το ακριβές του βάρος ώστε με τις διεργασίες που θα υφίσταται να υπάρχει επάρκεια για τις διάφορες ταυτόχρονες μετρήσεις ή τα παράλληλα πειράματα που θα πραγματοποιηήσουμε.

Η διαδικασία για τη δημιουργία της κατάλληλης στοιχειομετρίας προς δημιουργία συγκεκριμένης ένωσης αρχίζει με την αναζήτηση της βιβλιογραφίας, που πολλές φορές δίνει την ιδέα της ανάμιξης συγκεκριμένων ουσιών ώστε να αποκτηθεί υπεραγώγιμη συμπεριφορά. Η σύνθεση των υπεραγώγιμων υλικών γίνεται με διάφορες μεθόδους.

Πρώτη και κλασσική μέθοδος είναι η:

#### 1) Η μέθοδος της θέρμανσης των συστατικών σε κοινό φούρνο (classical method) ή μέθοδος σύνθεσης με πυροσυσσώματωση σε στερεά κατάσταση (sintering method).

Στην μέθοδο αυτή ξεκινώντας από θερμοκρασίες όχι εξαιρετικά χαμηλές, πχ στους 500° C, και με πρώτες ύλες τα οξείδια των οποίων την χημική σύνθεση επιδιώκουμε με στοιχειομετρικές αναλογίες υπολογισμένες να συνθέσουμε το κεραμικό μας υλικό. Πχ στην παρασκευή του συστήματος Bi-Sr-CaCu-O, θερμαίνουμε με οξείδωση σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, το μείγμα των οξειδίων Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO στους 850°C, 855°C, 860°C και 865°C επί



ορισμένο χρόνο. Η δημιουργία των ενώσεων του συστήματος γίνεται ουσιαστικά σε λίγες ώρες. Η μελέτη του παρασκευασθέντος υλικού σε ποικίλες θερμοκρασίες, από πολύ χαμηλές μέχρι ψηλές, είναι περιπτώσεις που συχνά απαιτούν ποικιλία μετρήσεων εξαιρετικά ευρείας κλίμακας.

Όταν σταματήσουμε την πυροσυσσωμάτωση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, ακολουθεί η βαθμιαία ψύξη. Η ψύξη ή η μείωση θερμοκρασίας στο υπό διαδικασία δείγμα γίνεται με διάφορες μεθόδους με γνωστότερη όλων 1) την εντός του φούρνου ψύξη, ή 2) την κλίμακα διαδοχικής ψύξης του φούρνου ώστε το υλικό να παραμείνει θερμό και λίγες ώρες μετά την δημιουργία του, ή 3) ένα άλλο μεικτό σύστημα ψύξης.

Να αναφέρουμε εδώ ότι εκτός από οξειδία μπορεί να έχουμε και μίγμα οξειδίων με ανθρακικά άλατα. Για την επίτευξη της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, οπότε χρειάζονται επαναλαμβανόμενοι κύκλοι αλέσματος και θέρμανσης των υλικών για το υπεραγωγίμο υλικό.

Επίσης ενώ οι θερμοκρασίες που απαιτεί η μέθοδος αυτή είναι μόνον μεγάλες, μέχρι και 1300°C, υπάρχουν και πιθανά προβλήματα κατά την διάρκεια του πειράματος όπως:

- 1) πιθανές ανεπιθύμητες φάσεις, δευτερεύουσες ή άλλες φάσεις
- 2) το μεγάλο μέγεθος των κόκκων του υλικού που είτε προϋπάρχει λόγω αρχικού υλικού ή προήλθε από την πυροσυσσωμάτωση. Πιθανά η δημιουργία των κόκκων αυτών είναι και αρνητικός παράγοντας σε εξέταση από ακτίνες X, SEM, TEM κλπ,
- 3) την πιθανή ομοιογένεια μεταξύ των οξειδίων, ειδικά όταν έχουμε υψηλές θερμοκρασίες πέραν των 1000°C ή όταν χρησιμοποιούνται οξειδία με προσμίξεις όπως στην σύνθεση των ηλεκτροκεραμικών υλικών.

## 2) η μέθοδος της συγκαταβύθισης (coprecipitation method)

Στην μέθοδο αυτή σε αντίθεση με την προηγούμενη, που τα υλικά μας ήταν στερεά και οξειδία ή σκόνες, έχουμε κυρίως υδατικά διαλύματα νιτρικών, και όχι ανθρακικών αλάτων των στοιχείων που θέλουμε να αποτελέσουν το υπεραγωγίμο υλικό μας. Η υγρασία που παραμένει στο υλικό μας αποβάλλεται κυρίως με ξήρανση που ακολουθεί.

Η μέθοδος αυτή της συγκαταβύθισης είναι αξιόπιστη και μάλιστα καλύτερη από την μέθοδο της πυροσυσσωμάτωσης αφού η παρασκευή της υπεραγωγίμης φάσης δεν εισάγει και τις διάφορες ξένες ύλες που τυχόν έχει το οξειδίο μας και φυσικά δεν έχουμε αλλοίωση των κόκκων του υπεραγωγίμου υλικού με υμένια άνθρακα λόγω προσμίξεων.

## 3) η μέθοδος της ελαστικής –κολλοειδούς διασποράς (sol-gel technique).

Η μέθοδος αυτή είναι πρωτοποριακή για την παρασκευή εξαιρετικά καθαρών, ομογενοποιημένων και λεπτόκοκκων κεραμικών υλικών και γενικά εξαιρετικής ποιότητας υλικών. Ειδικά εδώ τα σωματίδια είναι σε μορφή κολλοειδών σωματιδίων (**gel**), τα οποία συμπυκνώνουμε και τα μετατρέπουμε σε ελαστική μάζα (**sol**). Η μετατροπή αυτή επειδή είναι χημική ονομάζεται **sol-gel technique**, και απαιτεί σταθερή τιμή του **Ph** του διαλύματος κατά την διάρκεια της παρασκευής. Βέβαια απαραίτητη προϋπόθεση της παρασκευής μας είναι να είναι η καθαρότητα του υλικού μας και μετά την ξήρανση υψηλή (ακρίβεια 3 ή και 4 ψηφίων δεκαδικών ψηφίων). Η απόδοση της μεθόδου αυτής είναι υψηλή στην βιομηχανία και φυσικά στην δημιουργία των πολυφασικών συστημάτων όπως τα Bi-Sr-Ca-Cu-O ή Tl- Ba-Ca-Cu-O και άλλων πρότυπων HTS, τα οποία και έχουν εξαιρετικές προοπτικές εφαρμογών.

**4) η μέθοδος της Κιτρικής Γέλης (Citrate Gel or Pechini Method)** Στην μέθοδο αυτή που συνίσταται στην χημική σύνθεση πολυεστέρων ξεκινώντας από α-υδρόξυ-καρβοξυλικά οξέα, γίνεται αντίδραση μεταξύ ενός τέτοιου οξέος, συνήθως κιτρικού, με μεταλλικά ιόντα οπότε προκύπτει μία χηλική ένωση (Chelate). Στη συνέχεια η χηλική ένωση αντιδρά, παρουσία θέρμανσης, με μία πολυυδροξυλική αλκοόλη, συνήθως αιθυλενογλυκόλη (**Ethylene Glycol**) δίνοντας ένα ομογενή πολυεστέρα στον οποίο τα μεταλλικά ιόντα κατανομούνται με τυχαίο τρόπο σε όλη την έκταση της πολυμερικής μήτρας. Επιπλέον η θέρμανση του υλικού το οδηγεί στην παραγωγή μιας παχύρρευστης ρητίνης, που στην συνέχεια ψήνεται (Charring) σε υψηλή θερμοκρασία για να αφαιρεθούν όλες οι οργανικές της ουσίες. Στο τέλος προκύπτει κατά την μέθοδο αυτή μία υαλώδη γέλη η οποία αφού πρώτα αλεσθεί (όπως συμβαίνει και με την κλασική κονιοποίηση των κεραμικών σκευασμάτων των οξειδίων) ξαναψήνεται. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι κυρίως ότι δίνει **προϊόντα υψηλής ποιότητας** με καλή χημική ομοιογένεια σε μοριακό επίπεδο και καλό έλεγχο της στοιχειομετρίας, σε **χαμηλή σχετικά θερμοκρασία** που απαιτείται για τον σχηματισμό της ρητίνης στην θερμοκρασία των 600°C περίπου. Το ψήσιμο γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία και προκύπτει μία σκόνη λεπτού διαμερισμού (λεπτόκοκκοι) η οποία είναι και το τελικό προϊόν.

#### **Προβλήματα στην παρασκευή του κεραμικού υλικού από σκόνη σε δισκίο.**

Τα υπεραγωγία υλικά είναι ψαθυρά υλικά. Για να γίνει ένα υλικό από σκόνη δισκίο, πιέζεται σε μία πρέσα σε συνθήκες ξερής η μη ξερής ατμόσφαιρας. Το υλικό ψήνεται στην συνέχεια σε πολλή υψηλή θερμοκρασία για να γίνει συσσωμάτωση.

#### **Στάδιο της παραγωγής και της μορφοποίησης των υπεραγωγίων υλικών**

Τα υπεραγωγία κεραμικά υλικά είναι ψαθυρά υλικά στο σύνολό τους. Δεδομένου ότι έχουν παρασκευασθεί σε θερμοκρασίες, όχι και πολύ υψηλές, διατηρούν την κεραμικότητά τους. Για τον λόγο αυτό απαιτούν ειδικές τεχνικές μορφοποίησής τους. Μερικές από αυτές είναι:

##### **1) Τεχνική της τήξης-ανακρυστάλλωσης (melt texturing).**

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή κατά την παρασκευή του υπεραγωγίου μονοκρυσταλλου, πχ της σκόνης του  $YBa_2Cu_3O_7$ , θερμαίνουμε αργά στην περιοχή 1030-1180°C, και έτσι δημιουργείται μία στερεά και μία υγρή φάση, που καθώς ανεβάζουμε την θερμοκρασία σε υψηλότερες τιμές, ως τους 1350°C, η τήξη πραγματοποιείται αλλά σταδιακά και μέσα σε όλη την μάζα του υλικού. Το μίγμα στην θερμοκρασία αυτή διατηρείται για 2 περίπου ώρες και κατόπιν ψύχεται αλλά πολύ αργά και με συγκεκριμένο πλάνο. Στην ψύξη αυτή αναπτύσσονται βελονοειδείς κρυσταλλίτες μεγάλου μήκους, περίπου 40 ως 700μm. Οι μετρήσεις στην θερμοκρασία του υγρού αζώτου δίνουν τιμές ρεύματος της τάξης των 10.000A/CM<sup>2</sup>, τιμή πολύ καλύτερη από κείνες που περοκύπτουν αν δεν ακολουθούσαμε αυτήν την πολύ προσεκτική μέθοδο.

## **2) Τεχνική της σκόνης εντός του δοκιμαστικού σωλήνα (Powder –in tube Technique, PIT).**

Στην μέθοδο αυτή μέσα σε ένα αγωγίμο υλικό, πχ από μέταλλο πχ αργύρου ή χαλκού (Ag ή Cu), γεμίζουμε την σκόνη του υπεραγωγίμου υλικού. Κατόπιν ακολουθεί μείωση της διατομής του σωλήνα με μηχανικό τρόπο, με έλαση ή διέλαση. Στην μέθοδο αυτή παράγονται εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες πολυκρυσταλλικών υπεραγωγίων υλικών, πχ το Bi-Sr-CaCu-O.

## **3) Τεχνική της εκρηκτικής συμπίεσης της σκόνης.**

Στην μέθοδο αυτή μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο, από άργυρο (Ag) ή χαλκό (Cu), ή άλλο ειδικού τύπου υλικό, όπως τα κράματα, τοποθετούνται τα υλικά που θέλουμε να αποτελέσουν την υπεραγωγίμη ουσία και γύρω από αυτήν το εκρηκτικό. Στην συνέχεια γίνεται ηλεκτρική διέγερση του εκρηκτικού, οπότε με το παραγόμενο κρουστικό κύμα που μεταδίδεται μέσω του μεταλλικού περιβλήματος στο σώμα της σκόνης συμπιέζεται η σκόνη και το αποτέλεσμα είναι ένα συμπαγές υλικό.

Στην συνέχεια ακολουθεί θερμική διεργασία, μορφοποίηση, με μηχανικές μεθόδους όπως η έλαση, η διέλαση, η συρματοποίηση, είτε εν ψυχρώ, είτε εν θερμώ

## **4) Τεχνική των λεπτών υμενίων και επιστρωμάτων μεγάλου πάχους**

### **4.1) Τεχνική υπεραγωγίων επιστρωμάτων με ηλεκτροφόρηση**

Στην μέθοδο αυτή μετά από διάλυση της σκόνης μέσα σε κατάλληλο διαλύτη, δηλ για την παραγωγή του γνωστού υπεραγωγού: Y-Ba-Cu- O, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα την συναπόθεση των Y, Ba, Cu στην κάθοδο του ηλεκτροδίου.

Επιπλέον στην συνέχεια θερμική κατεργασία σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ώστε να ελαττωθεί το πορώδες του υλικού έχει ως αποτέλεσμα την αναπλήρωση του οξυγόνου. Το πάχος των επιστρωμάτων να σημειωθεί ότι είναι συνήθως στην τάξη των 10μm.

### **4.2) Τεχνική απόθεσης ιόντων υλικού της καθόδου με χρήση ηλεκτρικού τόξου συνεχούς ρεύματος (RF /DC sputtering)**

Στην μέθοδο αυτή η σκόνη πρεσσάρεται και τοποθετείται πάνω σε μεταλλικό υποδοχέα με εφαρμογή κενού. Μετά την επιβολή τάσης ηλεκτρικής γίνεται εξάχνωση της σκόνης πάνω από την κάθοδο και ταυτόχρονα με την ηλεκτρική εκκένωση γίνεται η εναπόθεσή της πάνω στην άνοδο σε ειδικά υποστρώματα πχ από MgO ή SrTiO<sub>3</sub>. Το πάχος των επιστρωμάτων αυτών κυμαίνεται από 1 έως 1000nm, ενώ ακολουθεί και θερμική κατεργασία σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

### **4.3) Τεχνική χρήσης μεθόδων LASER**

#### **4.3.1) Εξάχνωση με δέσμη Laser (Laser ablation)**

Η σκόνη που παρασκευάσαμε πχ η Y-Ba-Cu-O, ή η Bi-Sr-Ca-Cu-O, πρεσσάρεται σε μορφή παστίλιας και κατόπιν τοποθετείται απέναντι από την έξοδο της δέσμης Laser. Η αλληλεπίδραση της δέσμης Laser, φωτοχημικά με την επιφάνεια του στόχου έχει ως αποτέλεσμα την εξάχνωση των ατόμων του κεραμικού υλικού (photochemical ablation) και την δημιουργία ενός φωτεινού κώνου, υψηλής θερμοκρασίας, που περιέχει άτομα σε διεργεμένη ενεργειακή κατάσταση (plume).

Η εναπόθεση του υλικού στο υπόστρωμα, σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία, ενεργοποιεί μηχανισμούς διάχυσης ατόμων του υποστρώματος στην περιοχή του στρώματος. Κάτι τέτοιο επηρεάζει θετικά τις υπεραγωγίμες ιδιότητες του υλικού, όταν είναι λεπτά στρώματα πάχους 10-1000nm, δηλ. το ρεύμα  $I_c$  και κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ .

Η επιλογή του υποστρώματος πολλές φορές έχει να κάνει με την κρυσταλλογραφική συγγένεια με το επίστρωμα και με την χημική του αδράνεια πχ SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>.

Συχνά απαιτείται ένα φιλμ φράγματος-διάχυσης στο υπόστρωμα, ενώ είναι πολλή καλή και αξιόπιστη, με την μέθοδο αυτή, η στοιχειομετρική αναλογία και η προσανατολισμένη κρυσταλλογραφικά απόθεση του υλικού στο υπόστρωμα. Στην συνέχεια ακολουθεί θερμική κατεργασία με ατμόσφαιρα οξυγόνου.

#### **4.3.2) Ανάτηξη με δέσμη Laser (Laser remelting)**

Οι επιφανειακές κατεργασίες με χρήση δέσμης Laser (Laser remelting), περιλαμβάνει μεταξύ των άλλων και τήξη προαποτιθέμενου επιστρώματος σε μεταλλική επιφάνεια. Έτσι σχηματίζεται επιφανειακό κράμα με δομική και χημική ομοιογένεια, απαλλαγμένο από ρωγμές και πόρους με καλύτερες ιδιότητες από το υπόστρωμα με το οποίο αναπτύσσεται ισχυρός μεταλλικός δεσμός.

#### **4.3.2) Ανάτηξη με ψεκασμό σωματιδίων (Deposition by Laser melt-particle injection processing)**

Η μέθοδος με ψεκασμό σκόνης έχει εξελιχθεί σε εξαιρετικά σημαντική μέθοδο τροποποίησης των ιδιοτήτων της επιφάνειας υλικού (surface modulation). Στην τεχνική αυτή τα σωματίδια σκόνης μεταφερόμενα από ρεύμα αδρανούς αερίου ψεκάζονται σε τηγμένο λουτρό (molten pool), που σχηματίστηκε από την υψηλής ενέργειας ακτινοβολία της επιφάνειας του υποστρώματος. Στον ψεκασμό με σωματίδια της σκόνης, ένα ποσοστό ενέργειας απορροφάται από τα σωματίδια, άλλο ποσοστό χάνεται λόγω εξάχνωσης και όσα φτάνουν στο τηγμένο λουτρό, μεταφέρουν την ενέργειά τους.

#### **4.4) Συνεξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam coevaporation)**

Κατά τη μέθοδο αυτή, οι πρώτες ύλες εξαχνώνονται κατόπιν βομβαρδισμού τους με δέσμες ηλεκτρονίων. Η στοιχειομετρική τους ανάμιξη οδηγεί στην δημιουργία λεπτού φιλμ πάχους 1-1000nm, υπεραγωγίμου υλικού πάνω σε υπόστρωμα συνήθως SrTiO<sub>3</sub>, ενώ στην συνέχεια γίνεται ανόπτηση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

#### **4.5) Απόθεση με ψεκασμό πλάσματος (Plasma spray deposition)**

Με την μέθοδο αυτή παρασκευάζονται υπεραγώγιμα φιλμς με ψεκασμό πλάσματος και εναποτίθενται στρώματα μέχρι περίπου πάχος λίγων μm, πάνω σε κεραμικά υλικά ενώ στην συνέχεια ακολουθεί κατεργασία σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

## **Στάδιο της μελέτης των ιδιοτήτων του υλικού με ακτίνες X, SEM, TEM, SQUID και άλλες τεχνικές**

Το στάδιο αυτό θα αναλυθεί στις επιμέρους ενότητες όπου σε κάθε μία εξετάζεται το θέμα της μελέτης των ιδιοτήτων του υλικού με XRD, SEM, TEM, SQUID καθώς και άλλες τεχνικές όπως ηλεκτρικές και μαγνητικές μετρήσεις.

### **Ακτίνες X**

Συγκεκριμένα τα δείγματα μετρήθηκαν με περιθλασίμετρο δύο κύκλων τύπου **PHILIPS, PW 1050** του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Φυσικής, του Φυσικού Τμήματος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία **CuK $\alpha$** , δηλ λυχνία **Cu**, ενώ τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας και της βάσης δεδομένων Powder Diffraction File (PDF) με το πρόγραμμα **EVAVIN (Α. Στεργίου)**.

Η δομή των φάσεων που προκύπτουν στο πολυφασικό προϊόν της οξείδωσης προσδιορίζεται στην συνέχεια με τη βοήθεια 1) της βιβλιογραφίας και 2) της βάσης δεδομένων ICSD.

### **SEM**

Η Μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των επιφανειών των υλικών έγινε με σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (**SEM**, Scanning Electron Microscopy) του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, του Φυσικού Τμήματος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, από όπου προέκυψε η μορφολογία των δειγμάτων και η ακριβής εικόνα των κόκκων των πολυφασικών δειγμάτων. Από όλα αυτά, εύκολα συμπεραίνουμε την αναγκαιότητα της επανάληψης των θερμάνσεων έως το τελικό προϊόν.

### **SQUID**

Οι μαγνητικές μετρήσεις αποτελούν μέρος σειράς μετρήσεων που στόχο έχει να υπολογιστεί η τελική θερμοκρασία  $T_c$ , των υπεραγώγιμων δειγμάτων. Επειδή οι μαγνητικές αυτές μετρήσεις απαιτούσαν μαγνητόμετρο SQUID και υγρό ήλιο (liquid helium), έγιναν σε δύο ειδικά εξοπλισμένα εργαστήρια:

- 1) Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) ‘ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ’, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.
- 2) Πολυτεχνείο Ξάνθης, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών.

## Στάδιο της βελτιστοποίησης των παραμέτρων της δομής (refinement).

Το στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα DBWS [5.32] και DBWSWIN (A.Stergiou), που βασίζεται στη μέθοδο του Rietveld, η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής (σταθερές κυψελίδας, συντεταγμένες ατόμων κ.α.) που ήδη έχουμε για το υλικό που ταυτοποιήσαμε.

Ας δούμε όμως με ποια διαδικασία γίνεται βελτίωση των παραμέτρων της δομής.

Στην αρχή δίνουμε ως αρχικές τιμές των σταθερών της κυψελίδας και των συντεταγμένων των ατόμων εκείνες της βιβλιογραφίας ενώ οι τελικές τιμές των σταθερών της κυψελίδας, υπολογίζονται κάθε φορά. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας και μοναδιαίοι πληθυσμοί. Στη συνέχεια έγιναν διαδοχικοί κύκλοι ελαχίστων τετραγώνων (refinement) των σταθερών της κυψελίδας, των συντεταγμένων των ατόμων, των πληθυσμών των ατόμων, και με σταθερούς τους παράγοντες θερμοκρασίας. Ο αντίστοιχος συνολικός δείκτης αξιοπιστίας φθάνει σε χαμηλές σχετικά τιμές, πχ στην τελική τιμή  $R-p = 0.04$ .

Στο διάγραμμα που προκύπτει με το πρόγραμμα DBWSPLOT (A.Stergiou), δίνει τα διαγράμματα  $I_{obs}$  και  $I_{calc}$  συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ , ο δε βαθμός ταύτισης αυτών δίνεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_{obs}-I_{calc}$ .

## 5.6 Παρασκευή σειρών ενώσεων με διάφορες αναλογίες και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας, του διαδικτύου, των πρακτικών συνεδρίων, των Workshops, στην Ελλάδα και στο εξωτερικό επί σειρά ετών μας ώθησαν στην παρασκευή των παρακάτω σειρών ενώσεων:

1. Σειρά του συστήματος **Bi-Sr-Ca-Cu-O** με διάφορες αναλογίες των συστατικών.
2. Στο ίδιο σύστημα **Bi-Sr-Ca-Cu-O** έγινε μερική ή ολική υποκατάσταση των Bi, Sr με Ba, Pb.
3. Σειρά με γενικό τύπο **(Bi<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>)-Sr-Ca-Cu-O** όπου R είναι μια σπάνια γαία και  $x = 0.0, 0.1... ,1.0$ .
4. Σειρά με γενικό τύπο **(Bi<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10</sub>** με  $x=0.0, 0.2... ,1.0$ .
5. Σειρά με γενικό τύπο **(Bi<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>)Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>** με  $x=0.6, 0.7... ,1.0$ .
6. Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub>** με  $x=0.0, 0.2... ,1.0$ .
7. Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>9+d</sub>** με  $x=0.0, 0.2... ,1.0$ .
8. Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub>** με  $x=0.0, 0.2... ,1.0$ .
9. Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9+d</sub>** με  $x=0.0, 0.2... ,1.0$ .
10. Σειρά με γενικό τύπο **Ba<sub>3-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub>** με  $x=0.0, 0.2... ,1.0$ .
11. Σειρά του συστήματος **Ba-Pb-Ca-Cu-O** με διάφορους συνδυασμούς για θερμοκρασία 870°C .
12. Σειρά με γενικό τύπο **Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>** με  $x=0.0, 0.1... , 0.5$
13. Σειρά με γενικό τύπο **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>** με αντικατάσταση του **Ca** και **Sr** από το **Zn**.
14. Σειρά με γενικό τύπο **Bi-Sr-Ca-Cu-O** όπου έγινε συγκριτική μελέτη δειγμάτων ίδιας σύνθεσης, παρασκευασμένων με διαφορετικούς τρόπους, με θέρμανση σε συμβατικό φούρνο και σύντηξη με φούρνο μικροκυμάτων.
15. Σειρά με γενικό τύπο **Bi-Cd-Ca-Cu -O** όπου επίσης έγινε συγκριτική μελέτη δειγμάτων ίδιας σύνθεσης, παρασκευασμένων με τους δύο ανωτέρω τρόπους.

## 5.7 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος Bi-Sr-Ca-Cu-O (1)

Στα πλαίσια της μελέτης του συστήματος **Bi-Sr-Ca-Cu-O** έγινε προσπάθεια παρασκευής του οξειδίου **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>** και ακολουθήθηκε μία σειρά εργασιών που μας εξασφάλισε το υλικό που θέλαμε για την μελέτη των ιδιοτήτων του και της δομής του.

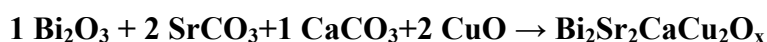
Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το μείγμα τεσσάρων οξειδίων Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO.

Το πρώτο ζητούμενο είναι ο υπολογισμός των βαρών των υλικών που απαιτούνται για το υλικό **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>** που θέλουμε να παρασκευάσουμε. Αυτό γίνεται με το πρόγραμμα **MOLW [5.6]**, που δίνει τα ακριβή βάρη που απαιτούνται από τα συστατικά Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO. Τα συστατικά είχαν τα εξής χαρακτηριστικά:

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τριοξειδίου του Βισμούθιου Bi με σθένος +3, (καθαρότητας 99.999%),  
SrCO<sub>3</sub>, τριοξειδίου του Στροντίου Sr με σθένος +2, (καθαρότητας 99.999%),  
CaCO<sub>3</sub>, ανθρακικού ασβεστίου, Ca με σθένος +2, (καθαρότητας 99.999%) και  
CuO, οξειδίου του χαλκού Cu με σθένος +2, (καθαρότητας 99.999%).

Έτσι ετοιμάστηκε ένα δείγμα με την αναλογία 1:2:1:2 που θερμάνθηκε σε ελεύθερη ατμόσφαιρα διαδοχικά στους 850°C, 855°C, 860°C και 865°C, στην κάθε περίπτωση. Κάθε φορά μετά την ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος στο δείγμα γινόταν XRD και χαρακτηρισμός των φάσεων σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία των 865°C. Έτσι ουσιαστικά μελετήθηκε ένα υλικό αλλά διαφορετική θερμοκρασία παρασκευής. Δηλ. τέσσερα δείγματα.

Η αντίδραση δημιουργίας του τελικού προϊόντος είναι:



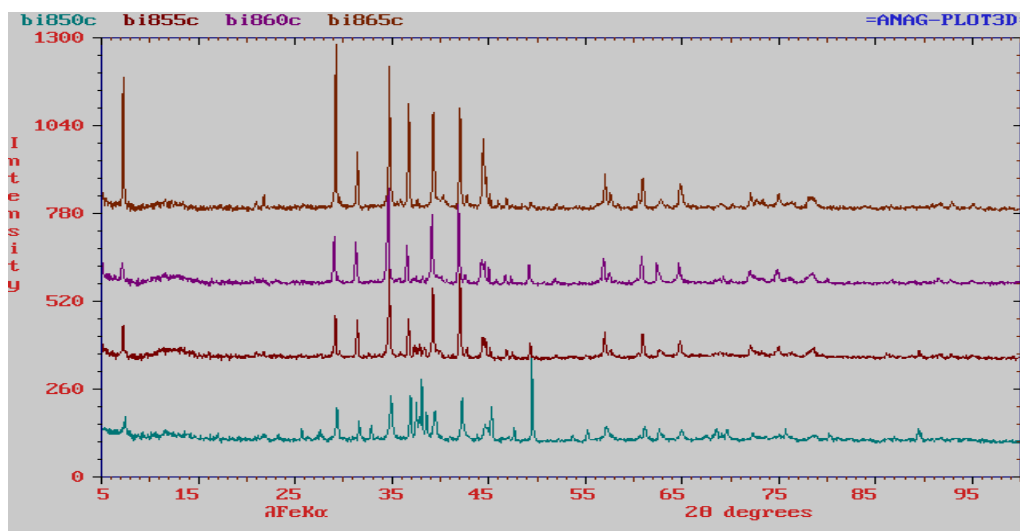
Τα δείγματα μετρήθηκαν με περιθλασίμετρο δύο κύκλων χρησιμοποιώντας ακτινοβολία FeKα (δηλ λυχνία Fe). Στην συνέχεια χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας και της βάσης δεδομένων **Powder Diffraction File (PDF) [5.7]** με το πρόγραμμα **EVAVIN [5.8]**. Η δομή των φάσεων που προκύπτουν στο πολυφασικό προϊόν της οξείδωσης προσδιορίστηκε στην συνέχεια με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας και της βάσης δεδομένων **ICSD [5.9]**.

Η ανάλυση των δεδομένων της περίθλασης και ο ακριβής προσδιορισμός των παραμέτρων της δομής έγινε για το μονοφασικό δείγμα στους 865°C, με τη **μέθοδο Rietveld, Powder profile analysis [5.10], [5.11], [5.12], [5.13], [5.14]**.

Οι παράμετροι της δομής βελτιώθηκαν με ομάδα συμμετρίας την Pnnn καταλήγοντας στις σταθερές της κυψελίδας a=5.3996(6), b=27.0106(32) και c=30.7542(13), με δείκτη αξιοπιστίας R-p=3.3%. Η ανάλυση των πληθυσμών των θέσεων έδωσε τελικό χημικό τύπο **Bi<sub>1.90</sub>Sr<sub>1.80</sub>Ca<sub>0.90</sub>Cu<sub>1.69</sub>O<sub>8.4</sub>** ενώ οι μαγνητικές μετρήσεις με SQUID έδωσαν **T<sub>c</sub> = 75°K**. Η σύνθεση του υλικού αυτού αποτελεί ένα μέρος σειράς συνθέσεων οξειδίων σε διάφορες θερμοκρασίες και για διαφορετικό χρονικό διάστημα θέρμανσης, μειγμάτων των οξειδίων-αλάτων των Bi, Ca, Sr, Cu. Σκοπός της σύνθεσης των υλικών αυτών ήταν να παρασκευασθούν υπεραγώγιμα υλικά του τύπου Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> γνωστού όντος ότι υλικά όπως το BiSrCaCu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> **[5.15]** παρουσιάζουν high T<sub>c</sub> υπεραγωγιμότητα. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι στον γενικό τύπο BiSrCaCu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, για x=2, δηλ στην ένωση BiSrCaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>, μετρήθηκε τιμή κρίσιμης θερμοκρασίας **T<sub>c</sub>=105°K [5.16], [5.17], [5.18], [5.19], [5.20]**.



Τα δείγματα αυτά θα αναφέρονται στο εξής ως 1, 2, 3 και 4 αντίστοιχα και σε κάθε περίπτωση ελήφθη διάγραμμα σκόνης με περιθλασίμετρο δύο κύκλων, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία FeK $\alpha$ , και έγινε χαρακτηρισμός του δείγματος με τη βοήθεια του προγράμματος EVAWIN [5.8], που χρησιμοποιεί της βάση δεδομένων PDF [5.7].



Σχήμα 5.1 Διαγράμματα περίθλασης των τεσσάρων δειγμάτων και εξέλιξη των διαφόρων φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο σχήμα 5.1, δίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των τεσσάρων δειγμάτων, όπου φαίνεται και η εξέλιξη των διαφόρων φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

**Πίνακας 1. Χαρακτηρισμός των φάσεων των τεσσάρων δειγμάτων**

Δείγμα	Φάση	Ο.Σ.Χ.	a	b	c	$\beta$
1 850°C	A= $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$	Pnnn	5.407	27.060	30.771	
	B=CuO	C2/c	4.6797	3.4314	5.1362	99.26
	C= $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	C	24.451	5.425	21.954	105.4
2 855°C	A= $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$	Pnnn	5.407	27.060	30.771	
	B=CuO	C2/c	4.6797	3.4314	5.1362	99.26
3 860°C	A= $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$	Pnnn	5.407	27.060	30.771	
	B=CuO	C2/c	4.6797	3.4314	5.1362	99.26
4 865°C	A= $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$	Pnnn	5.407	27.060	30.771	

Ο παραπάνω πίνακας δείχνει συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οποία παρασκευάστηκε το κάθε δείγμα, την φάση, την Ομάδα Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.) και τις παραμέτρους a,b,c για κάθε δείγμα. Ας δούμε όμως αναλυτικά τι συμβαίνει για κάθε δείγμα χωριστά και πώς εξελίσσεται η κάθε φάση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

### Πρώτο δείγμα N<sup>ο</sup>1

Όπως παρατηρούμε από την ανάλυση των δειγμάτων στο πρώτο δείγμα N<sup>ο</sup> 1,

Δείγμα	Φάση	Ο.Σ.Χ.	a	b	c	β
1 850°C	A= $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$	Pnnn	5.407	27.060	30.771	
	B=CuO	C2/c	4.6797	3.4314	5.1362	99.26
	C= $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	C2/c	24.451	5.425	21.954	105.4

ενυπάρχουν τρεις φάσεις:

η φάση A= $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$  (οξειδίο που πλησιάζει τον στόχο του τελικού οξειδίου που θέλουμε να δημιουργήσουμε, δηλ. το  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ,

η φάση CuO (το οξειδίο του χαλκού, που είναι ένα από τα 4, αρχικά οξειδία του μείγματος που θερμάναμε ώστε να δημιουργήσουμε το υπεραγώγιμο οξειδίο) και

η φάση  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  (οξειδίο που αποτελείται από τα τρία από τα 4, αρχικά οξειδία του μείγματος και προφανώς δεν αποτελεί στόχο μας να υπάρχει και στο τελικό δείγμα).

Οι Ομάδες Συμμετρίας Χώρου για την κάθε μια από τις αναφερθείσες αντίστοιχα είναι: Pnnn, C2/c, C2/c.

Μάλιστα στην θερμοκρασία των 850°C, όπου έχει θερμανθεί το σύνολο των 4 οξειδίων, φαίνεται να έχουν αντιδράσει ικανοποιητικά τα 3 και μερικώς το τέταρτο από αυτά, δηλ. το CuO. Με άλλα λόγια τα οξειδία  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  αντέδρασαν σχεδόν ολικά, αφού δεν υπάρχουν ως ανιχνεύσιμα στο δείγμα, ενώ αντίθετα το CuO συμβάλλει στη δημιουργία δύο φάσεων τις A και C, αλλά μερικά, και αυτό έχει την σχετική του εξήγηση. Τούτο οφείλεται προφανώς στην δυσκολία που ενυπάρχει στο οξειδίο αυτό να ενσωματωθεί με τα άλλα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ασθενή αντιφερομαγνητική σύζευξη (**weak antiferromagnetic coupling**). Σύμφωνα με πρόσφατη έρευνα [5.21], ένα δομικό μοντέλο που έχει προταθεί, θεωρεί τα μόρια των οξειδίων  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  και CuO ως παράγοντες δημιουργίας του σύνθετου κεραμικού.

Στην θερμοκρασία των 600°C, περίπου και έως τους 800°C, τα οξειδία αντιδρούν μερικά εξαιτίας πρώτα από όλα της ελεύθερης αντίδρασης για την παροχή του οξυγόνου, εξαιτίας της μορφολογίας του δείγματος στην κάψα που είναι τοποθετημένα και κυρίως της σταδιακής μετατροπής των σε μονοφασικά δείγματα μετά από διαδοχικές θερμάνσεις και ψύξεις. Επιπλέον σημαντικός είναι και ο ρόλος της δυνατότητας ενσωμάτωσης και αντίδρασης των οξειδίων κάτω από συνθήκες ομαλής μετάβασης σε άλλες φάσεις και όχι απότομα σε πολύ μικρό χρόνο και χωρίς ομαλοποίηση της θερμοκρασίας από τις θερμοκρασίες των αντιδράσεων στις θερμοκρασίες του δωματίου.

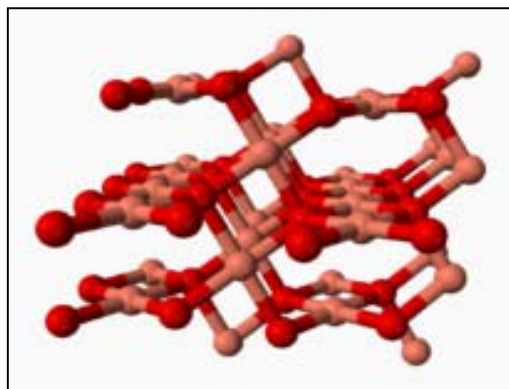
Μελετώντας τα δείγματα αυτά με SEM (Scanning Electron Microscopy) οι σχετικές εικόνες, έδειξαν αλλαγή της φάσης και στα μεγέθη των κόκκων καθώς το μείγμα διέρχεται από την μία θερμοκρασία στην άλλη δικαιολογώντας κατά τον τρόπο αυτό και την ενσωμάτωση των οξειδίων σε μία, ή περισσότερες φάσεις, καθώς και την εξαφάνιση ή εμφάνιση άλλων όπως οι φάσεις των τελικών οξειδίων.

Στην άποψη αυτή καταλήγουμε και μετά την σταδιακή μίξη των μειγμάτων αφού σύμφωνα με όλες τις παρατηρήσεις μας [5.25] η εξέλιξη των δειγμάτων παρατηρείται και μικροσκοπικά.

## Δεύτερο δείγμα N<sup>ο</sup>2

Δείγμα	Φάση	Ο.Σ.Χ.	a	b	c	β
2 855°C	A=Bi <sub>1.94</sub> Sr <sub>1.78</sub> Ca <sub>0.716</sub> Cu <sub>1.864</sub> O <sub>8.4</sub> B=CuO	Pnnn C2/c	5.407 4.6797	27.060 3.4314	30.771 5.1362	99.26

Στο δεύτερο δείγμα (N<sup>ο</sup>2), ενυπάρχουν δύο φάσεις και μάλιστα στην θερμοκρασία των 860°C φαίνεται ότι το γνωστό συστατικό και οξείδιο CuO δεν έχει αντιδράσει πλήρως με αποτέλεσμα να μένει εκτός του τελικού κεραμικού οξειδίου που παρασκευάσαμε. Το οξείδιο CuO, έχει καταφέρει και αντιδράσει με συνέπεια την δημιουργία της φάσης A, που είναι πιο κοντά τώρα στην τελική φάση σε ανώτερη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.2 Κρυσταλλική δομή του CuO

Το ότι δεν έχει καταφέρει να αντιδράσει όλο το οξείδιο CuO οφείλεται προφανώς στην αντίδραση που έχει γίνει αφενός μεν επιφανειακά στην ποσότητα που έχει αντιδράσει και αφετέρου στην δυσκολία εισαγωγής του οξειδίου του δισθενούς χαλκού, CuO, στην στοιχειομετρία της τελικής ένωσης, στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

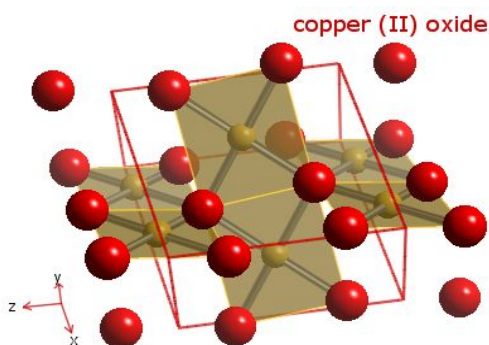
Το στοιχείο Cu, με ατομικό αριθμό  $Z=29$ , και κατανομή ηλεκτρονίων 2, 8, 8, 2 στις K, L, M, N στοιβάδες ενώνεται με το O, με ατομικό αριθμό  $Z=8$ , και κατανομή ηλεκτρονίων 2, 6 στις K, L. Έτσι, το CuO εμφανίζεται εξαιρετικά σταθερό, με ενεργειακό χάσμα στα 1.2eV, κρυσταλλική δομή την δομή του μονοκλινούς (monoclinic), ομάδα συμμετρίας χώρου την C2/c και σταθερές κυψελίδας τις  $a = 4.6837\text{\AA}$ ,  $b = 3.4226\text{\AA}$ ,  $c = 5.1288\text{\AA}$  και  $\beta = 99.54^\circ$ . Το σημείο τήξης του CuO (melting point) είναι 1201°C (σε πίεση μιάς ατμόσφαιρας) και προφανώς δεν το επιτυγχάνει αφού τα κεραμικά δείγματα που έχουμε παρασκευάζονται στις θερμοκρασίες από 850°C έως και 865°C.

## Τρίτο δείγμα N<sup>ο</sup>3

Δείγμα	Φάση	Ο.Σ.Χ.	a	b	c	β
3	A=Bi <sub>1.94</sub> Sr <sub>1.78</sub> Ca <sub>0.716</sub> Cu <sub>1.864</sub> O <sub>8.4</sub>	Pnnn	5.407	27.060	30.771	

860°C	B=CuO	C2/c	4.6797	3.4314	5.1362	99.26
-------	-------	------	--------	--------	--------	-------

Επίσης παρατηρούμε ότι και στο τρίτο δείγμα N° 3, στην θερμοκρασία των 860°C, έχει αντιδράσει η φάση C, δηλ. το  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  που προέκυψε από την προηγούμενη θερμοκρασία των 850°C. Προέκυψε δηλ ατελής αντίδραση στους 860°C βαθμούς, όπως και στο δείγμα 1 και το δείγμα 2. Όμως σε σχέση με την θερμοκρασία 850°C, η τρίτη φάση στους 850°C,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , αντέδρασε όπως και το  $\text{CuO}$ , στην τελική φάση  $\text{A}=\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$ , στους 865°C [5.22], [5.23].



Σχήμα 5.2 Κρυσταλλική δομή του  $\text{CuO}$

#### Τέταρτο δείγμα N° 4

Τέλος στο 4<sup>ο</sup> δείγμα, παρατηρείται ότι στην θερμοκρασία των 865°C, έχουμε μία μόνο φάση την (A), δηλ την:  $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$ .

Για να συμβεί αυτό είναι προφανές ότι έχει συμβεί συνολική αντίδραση των δύο φάσεων του 3<sup>ου</sup> δείγματος και έχει προκύψει η μία και μοναδική φάση η A [5.24].

Η μία και μοναδική φάση (A) εμφανίζεται εξαιρετικά σταθερή, με ομάδα συμμετρίας χώρου την  $\text{Pnnn}$  και σταθερές κυψελίδας τις:  $a = 5.407\text{\AA}$ ,  $b = 27.060\text{\AA}$ ,  $c = 30.771\text{\AA}$ .

Δείγμα	Φάση	Ο.Σ.Χ.	a	b	c	$\beta$
4 865°C	A) $\text{Bi}_{1.94}\text{Sr}_{1.78}\text{Ca}_{0.716}\text{Cu}_{1.864}\text{O}_{8.4}$	$\text{Pnnn}$	5.407	27.060	30.771	

Το ύπαρξη μιας μοναδικής φάσης στο τέταρτο δείγμα είναι φυσικά αποτέλεσμα θερμοδυναμικής σταθερότητας του τελικού συστήματος και ισορροπίας στο περιεχόμενο του στοιχείου οξυγόνου, που περιέχεται στην τελική φάση. Σημασία τεράστια έχει και η ψύξη που μεθοδικά πραγματοποιούμε σε κάθε θέρμανση αφού [5.26], κατά την ψύξη βελτιώνεται η ομογενοποίηση των δειγμάτων [5.27].

Η βελτιστοποίηση αυτή σχετίζεται με την μεταλλικότητα των στρωμάτων  $\text{BiO}$  και τις μεταλλικές συνεισφορές στο επίπεδο του  $\text{CuO}$  [5.28].

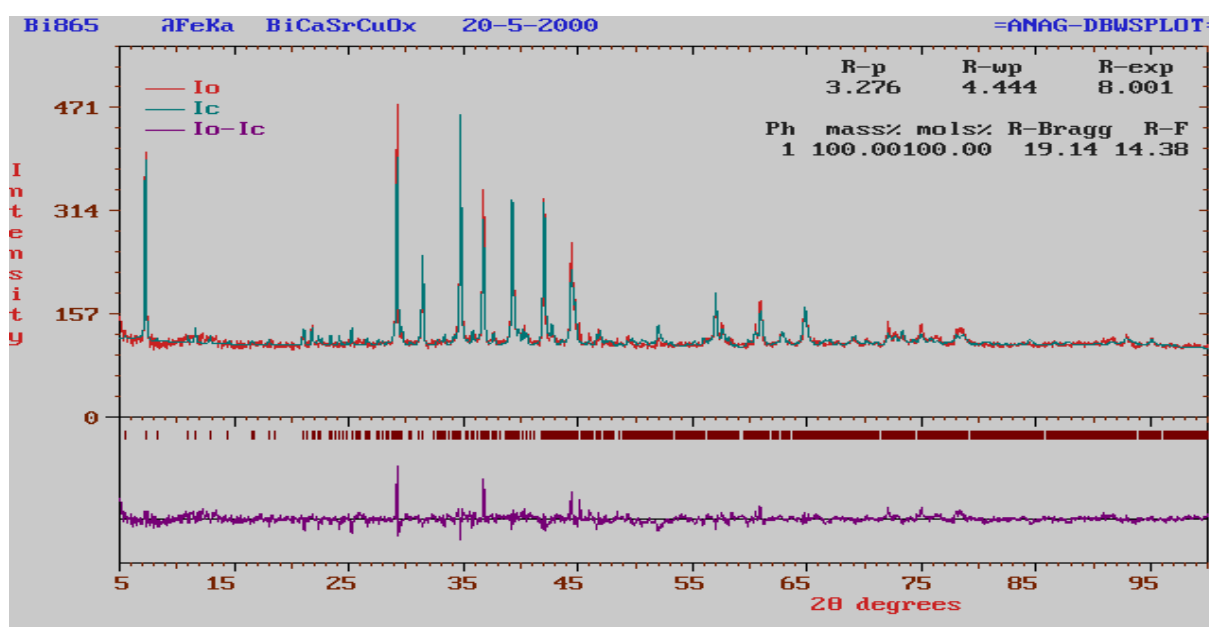
Επειδή το μόνο μονοφασικό δείγμα είναι το 4 (φάση A [5.29]) η ανάλυση Rietveld [5.30] και οι μαγνητικές μετρήσεις βασίστηκαν στα δεδομένα αυτού του δείγματος μόνο. Οι αρχικές

συντεταγμένες των ατόμων της κρυσταλλικής δομής ελήφθησαν από τη βάση δεδομένων ICSD, δηλ. την μη οργανική κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων [5.31].

### Βελτίωση των παραμέτρων της δομής (refinement)

Η βελτίωση των παραμέτρων της δομής έγινε με το πρόγραμμα **DBWS** [5.32], που βασίζεται στη μέθοδο του **Rietveld**. Ως αρχικές τιμές των σταθερών της κυψελίδας και των συντεταγμένων των ατόμων χρησιμοποιήθηκαν εκείνες της βιβλιογραφίας [5.33]. Οι τελικές τιμές των σταθερών της κυψελίδας,  $a=5.3996(6)$ ,  $b=27.0106(32)$  και  $c=30.7542(13)$ , ευρέθησαν περίπου ίσες με εκείνες της βιβλιογραφίας.

Ας δούμε με ποια όμως διαδικασία έγινε αυτός ο υπολογισμός των σταθερών της κυψελίδας.



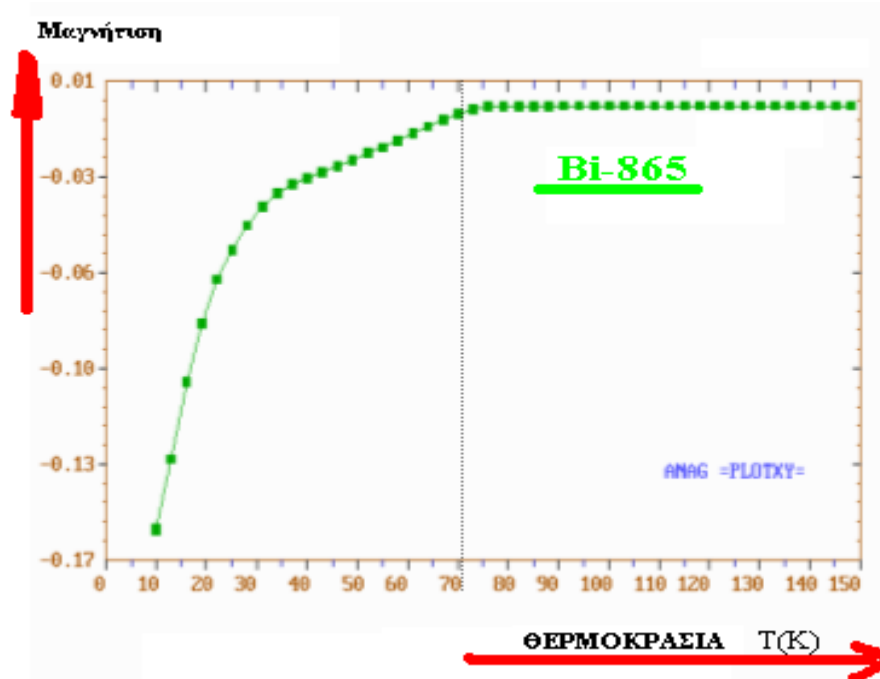
Σχήμα 5.3. Αποτελέσματα της ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας και μοναδιαίοι πληθυσμοί. Στη συνέχεια έγιναν σταδιακά **refinement** των πληθυσμών των ατόμων και με σταθερούς τους παράγοντες θερμοκρασίας. Ο αντίστοιχος συνολικός δείκτης αξιοπιστίας έφθασε στην τελική τιμή  $R-p=0.033$ . Το σχήμα 5.3 δίνει τα διαγράμματα  $I_o$  και  $I_c$  συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ , ο δε βαθμός ταύτισης αυτών δίνεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_o-I_c$ . Στον πίνακα 2 δίνονται οι συντεταγμένες των κατιόντων, οι πληθυσμοί και η πολλαπλότητα των θέσεων.

### Μαγνητικές μετρήσεις.

Η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , υπολογίζεται στο διάγραμμα μαγνήτισης  $M$  και θερμοκρασίας  $T_a$  και είναι το σημείο στο οποίο η μαγνήτιση αποκτάει σταθερή και ανεξάρτητη τιμή της θερμοκρασίας  $T$ .

Για τον προσδιορισμό αυτής της κρίσιμης θερμοκρασίας υπεραγωγιμότητας  $T_c$ , μετρήθηκε η μαγνήτιση του δείγματος 4 συναρτήσει της θερμοκρασίας από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες των  $10^\circ\text{K}$  έως  $150^\circ\text{K}$ . Οι μετρήσεις έγιναν με μαγνητόμετρο SQUID [5.34], από τις οποίες προέκυψε η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c=75\text{K}$  (σχήμα 3).



Σχήμα 5.4. Μαγνήτιση  $M$  του δείγματος 4 συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$

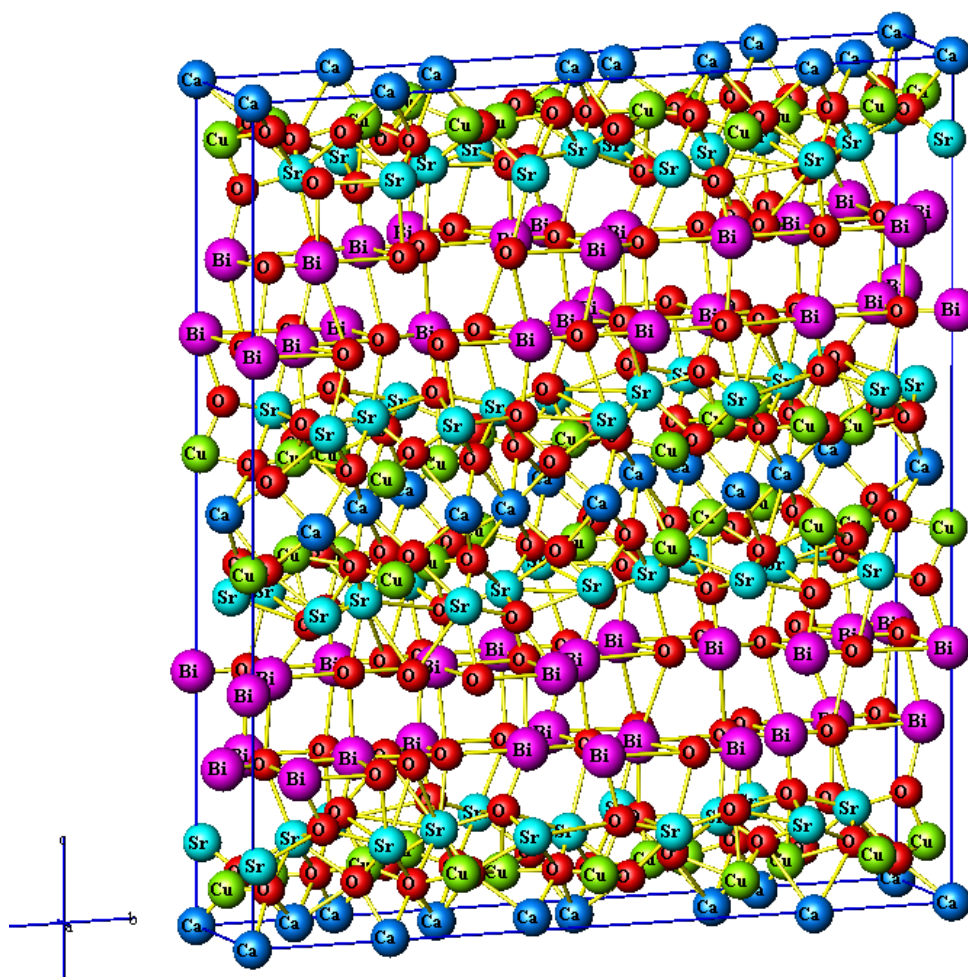
Πίνακας 2. Συντεταγμένες των κατιόντων, πληθυσμοί και πολλαπλότητα των ατόμων.

Atom	x	y	z	pp	mult	Atom	x	y	z	pp	mult
Bi1	0.1076	0.3102	0.1977	1.00	8	Sr5	0.5048	0.7084	0.0996	1.04	8
Bi2	0.5154	0.4295	0.1990	0.80	8	Cu1	0.9919	0.3035	0.0748	1.01	8
Bi3	0.9809	0.5055	0.1991	0.81	8	Cu2	0.4280	0.3985	0.0531	0.81	8
Bi4	0.4374	0.5949	0.1957	1.00	8	Cu3	0.9569	0.5045	0.0597	0.83	8
Bi5	0.9505	0.7036	0.1970	0.71	8	Cu4	0.5904	0.6051	0.0588	1.11	8
Sr1	0.5467	0.3052	0.1142	0.36	8	Cu5	0.1010	0.6860	0.0475	0.96	8
Sr2	0.0208	0.4002	0.1119	0.78	8	Ca1	0.4332	0.2947	0.0100	0.91	8
Sr3	0.5136	0.4958	0.0997	0.63	8	Ca2	0.9110	0.4123	0.0196	0.80	8
Sr4	0.9711	0.6038	0.1045	0.75	8	Ca3	0.5000	0.5000	0.0000	0.82	4

## Ανάλυση της δομής

Από τον χαρακτηρισμό των τεσσάρων δειγμάτων προέκυψε ότι οι φάσεις που δημιουργήθηκαν είναι τρεις (A, B, C, Πίνακας 1). Στο δείγμα 1 η φάση A (κοινή σε όλα) εμφανίζεται μαζί με τις εξ ίσου ισχυρές B και C. Στο δείγμα 2 η φάση C εξαφανίζεται, η B μειώνεται, ενώ ενισχύεται η A. Στο δείγμα 3 η φάση B συνεχίζει να συνυπάρχει με την A, αλλά με μικρότερη ένταση. Τέλος, στο δείγμα 4 παραμένει μόνο η φάση A.

Η υπεραγωγιμότητα που εμφανίζει το δείγμα 4 και η γενική συμπεριφορά του στη μαγνήτιση δεν είναι και πολύ ικανοποιητικές.



Σχήμα 5.5 Δομή της φάσης A. Διακρίνονται τα επίπεδα Bi-O.

## Συμπεράσματα

Στον πίνακα 2, εξετάζοντας πρώτα από όλα τα αποτελέσματα στους πληθυσμούς των κατιόντων διατηρώντας τους πληθυσμούς των ατόμων O ίσους με 1, παρατηρούμε ότι τα περισσότερα άτομα έχουν πληθυσμούς που διαφέρουν της μονάδας. Αυτά που ο πληθυσμός τους είναι μεγαλύτερος της μονάδας πιθανώς υποκαθίστανται μερικώς από άτομα με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, ενώ εκείνα που ο πληθυσμός τους είναι μικρότερος της μονάδας πιθανώς υποκαθίστανται μερικώς από άτομα με μικρότερο ατομικό αριθμό Z.

Με αυτό το σκεπτικό έγινε ανάλυση των πληθυσμών που εμφανίζουν το πρόβλημα και στη συνέχεια προσδιορίστηκε ο τελικός χημικός τύπος του δείγματος 4, δηλ. ο



που προσεγγίζει τον αρχικά ζητούμενο χημικό τύπο του οξειδίου.

Η κρυσταλλική δομή της φάσης A (Σχήμα 5.5) εμφανίζει ανάλογη διάταξη ατόμων με εκείνες της βιβλιογραφίας, με κάποιες στρεβλώσεις των πολυέδρων σύνταξης, που οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές συνθέσεις των φάσεων [5.35].



## 5.8 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος Bi-Sr-Ca-Cu-O. Παρασκευή της ένωσης $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_y\text{O}_8$

Η σύνθεση αυτή είχε ως στόχο την κατανόηση των δομικών χαρακτηριστικών των υψηλής θερμοκρασίας υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος Bi-Ca-Sr-Cu-O. Για τον τον ακριβή υπολογισμό των ποσοτήτων που θερμαίνονται από κάθε οξείδιο χρησιμοποιείται το πρόγραμμα MOLW [5.6]. Το πρόγραμμα αυτό δίνει, τα ακριβή βάρη των απαιτούμενων υλικών, που είναι τα οξείδια,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$ , για το υλικό που θέλουμε να παρασκευάσουμε, δηλ. το  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_y\text{O}_8$  όπου  $y=1, 2, \dots, 6$ , επομένως έχουμε:

Για  $y=1$  έχουμε την ένωση  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{CuO}_8$ ,

Για  $y=2$  έχουμε την ένωση  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ ,

Για  $y=3$  έχουμε την ένωση  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ,

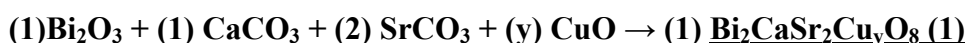
Για  $y=4$  έχουμε την ένωση  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,

Για  $y=5$  έχουμε την ένωση  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_5\text{O}_8$ ,

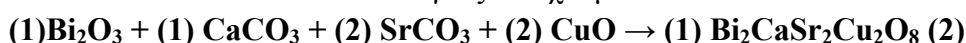
Για  $y=6$  έχουμε την ένωση  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_6\text{O}_8$  κ.ο.κ. για τιμές του  $y$  όπου το  $0 < y < N$ , με  $N$  μονοψήφιο αριθμό.

Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του αρχικού δείγματος χρησιμοποιήθηκε το μείγμα των οξειδίων:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$ , με αναλογία μορίων 1:1:2:y και αντιστοιχία με τις τύπου Bi-2122 υπεραγώγιμες ενώσεις, θερμάνθηκε διαδοχικά στην σειρά των θερμοκρασιών:  $850^\circ$ ,  $860^\circ$  και  $870^\circ\text{C}$ , σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, δηλ σε ατμόσφαιρα χωρίς περιορισμό κατανάλωσης σε οξυγόνο και φυσικά ελεύθερη σε ποσότητες οξυγόνωσης του τελικού μείγματος, επί 3 ημέρες.

Η γενική χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Οπότε για  $y=2$  έχουμε:



Πίνακας 1. Αναλογίες μιγμάτων όπως προέκυψαν από το MOLW για δείγμα 2gr.

<i>Molecule</i> (μόριο)	<i>molecule weight.</i> (βάρος μορίου)	<i>Multiplicity</i> (πολλαπλότητα)	<i>100 percent</i> %(ποσοστό επι τοις εκατό)	<i>Weight (gr)</i> βάρος σε gr
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	465.9600	0.5000	0.3643	0.7286
$\text{SrCO}_3$	147.3280	1.0000	0.2304	0.4608
$\text{CaCO}_3$	100.0880	1.0000	0.1565	0.3130
$\text{CuO}$	79.5460	2.000	0.2488	0.4976

Ο χαρακτηρισμός των φάσεων που προκύπτουν αλλά κυρίως η παρακολούθηση της εξέλιξης των φάσεων των δειγμάτων, συναρτήσε της θερμοκρασίας παρασκευής τους, έγινε με ανάλυση των αποτελεσμάτων της περίθλασης των ακτίνων X, πραγματοποιώντας για τον σκοπό

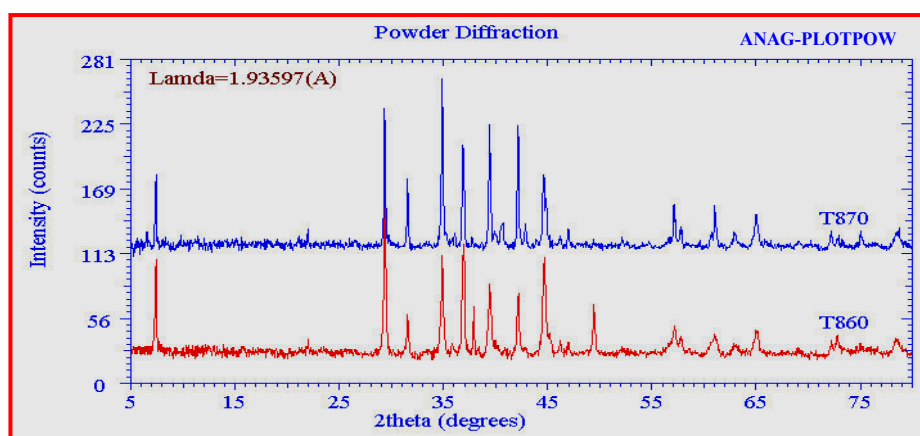
αυτό διαδοχικές μετρήσεις με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Στην αρχική θερμοκρασία των  $860^{\circ}\text{C}$  διαπιστώνεται η εμφάνιση της υπεραγωγικής φάσης  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ , μαζί με άλλες φάσεις, σε πολύ χαμηλότερο ποσοστό, όπως η  $\text{Bi}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{O}_{9.6}$  και το παραμείνον  $\text{CuO}$ .

Ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγιναν με το πρόγραμμα **EVAVIN** [5.8] και τη βοήθεια της βάσης δεδομένων **PDF** [5.7], ενώ η μελέτη των διαγραμμάτων με τη βοήθεια του προγράμματος **PLOTPOW** [5.33]. Η περαιτέρω κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο “**Powder Profile Analysis (Rietveld)** [5.30], με την οποία προσδιορίστηκαν οι ακριβείς δομές και τα ποσοστά των φάσεων που ταυτοποιήθηκαν.

Τα προς μελέτη δείγματα αποτελούν μέρος σειράς συνθέσεων οξειδίων που προκύπτουν από μείγματα των οξειδίων ή ανθρακικών αλάτων των Bi, Ca, Sr, Cu, με θέρμανση σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, σε διάφορες θερμοκρασίες, για τον ίδιο χρόνο θέρμανσης (3 ημέρες) για όλα τα δείγματα. Σκοπός της σύνθεσης των υλικών ήταν να παρασκευασθούν υπεραγωγικά υλικά του τύπου  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_y\text{O}_8$  [5.34], γνωστού όντος ότι τα υλικά αυτά, παρουσιάζουν υπεραγωγιμότητα σε υψηλή θερμοκρασία και μάλιστα για  $y=2$  η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  έφθασε τους  $105^{\circ}\text{K}$  και να εξετασθεί μορφολογικά με την βοήθεια του Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (SEM).

### Χαρακτηρισμός των δειγμάτων

Τα δείγματα που έχουμε προς εξέταση, αναφέρονται ως **T850**, **T860** και **T870**, αντίστοιχα και σε κάθε περίπτωση το διάγραμμα σκόνης, από  $5^{\circ}$  έως  $110^{\circ}$ , έχει αποκτηθεί με περιθλασίμετρο γεωμετρίας **Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ )**, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία **FeK $\alpha$** , και έγινε χαρακτηρισμός του δείγματος με τη βοήθεια του προγράμματος **EVA** [5.35], που χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων **PDF**. Να σημειωθεί ότι στο σχήμα 5.5, δίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των δειγμάτων  $T860^{\circ}\text{C}$  και  $T870^{\circ}\text{C}$ , όπου φαίνεται και η εξέλιξη των διαφόρων φάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.6 Διαγράμματα ακτίνων-Χ ( $\lambda_{\text{FeK}\alpha}$ ) των δειγμάτων  $T860^{\circ}\text{C}$  και  $T870^{\circ}\text{C}$ .

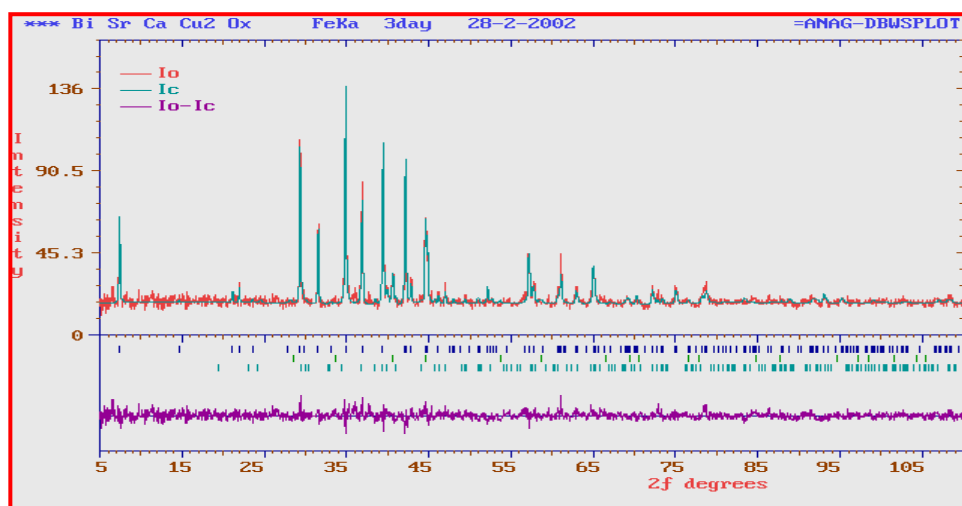
Η ανάλυση Rietveld εφαρμόστηκε στα δείγματα T860 και T870. Οι αρχικές συντεταγμένες των ατόμων της κρυσταλλικής δομής ελήφθησαν από τη βάση δεδομένων ICSD.

## Προσδιορισμός και βελτίωση των παραμέτρων της δομής

Η βελτίωση των παραμέτρων της δομής έγινε με το πρόγραμμα **DBWS9411** [5.35], που βασίζεται στη μέθοδο του Rietveld.

Ως αρχικές τιμές των σταθερών των κυψελίδων και των συντεταγμένων των ατόμων τους χρησιμοποιήθηκαν εκείνες της βιβλιογραφίας [5.36], [5.37]. Στα αρχικά στάδια χρησιμοποιήθηκαν ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας και μοναδιαίοι πληθυσμοί [5.38], [5.39], [5.40].

Στη συνέχεια έγιναν σταδιακά refinement των πληθυσμών των ατόμων, με σταθερούς παράγοντες θερμοκρασίας. Οι δείκτες αξιοπιστίας,  $R_p$ , για τα δείγματα T860 και T870 έφθασαν στις τελικές τιμές 0.068 και 0.080, αντίστοιχα. Στο σχήμα 5.7 δίνονται τα διαγράμματα  $I_o$  και  $I_c$  συναρτήσει της γωνίας  $2\theta$ , ο δε βαθμός ταύτισης αυτών φαίνεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_o-I_c$  για το δείγμα T870.



Σχήμα 5.7. Άνω διαγράμματα  $I_o$ ,  $I_c$  και κάτω  $I_o-I_c$  με την μέθοδο Rietveld στο δείγμα T870.

**Υπεραγωγιμότητα.** Η μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε πεδίο 45KG, έδωσε για το δείγμα T870 κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγιμότητας,  $T_c=80K$  (μαγνητόμετρο SQUID, Δ.Π.Θ).

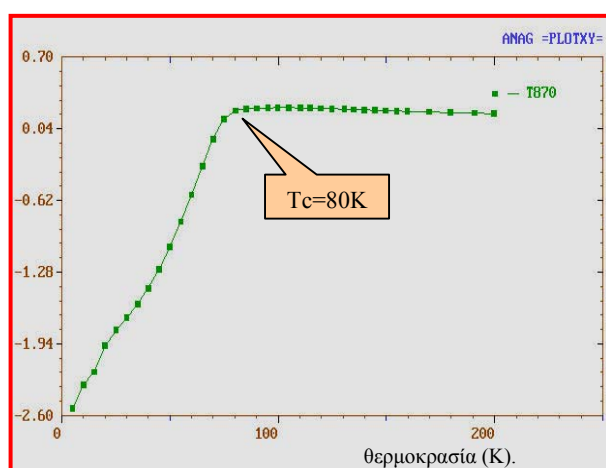
### Ανάλυση της δομής και συζήτηση.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6, στο δείγμα T860 υπάρχει η φάση CuO ενώ στο T870 εξαφανίζεται, που σημαίνει ότι στους 870°C συνεχίστηκε η αντίδραση δημιουργώντας νέες φάσεις ή ενισχύοντας την παρουσία του Cu στην βασική φάση.

Οι ευρεθείσες τελικές τιμές των σταθερών της κυψελίδας δεν αποκλίνουν σημαντικά από εκείνες της βιβλιογραφίας. Από την ταυτοποίηση του διαγραμμάτων των δειγμάτων T860 και T870 και στη συνέχεια από το refinement με τη μέθοδο Rietveld προέκυψαν τρεις φάσεις, για το κάθε δείγμα. Οι φάσεις που προσδιορίστηκαν, τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά αυτών και τα ποσοστά κατά βάρος δίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2.

Δείγμα	Χημικός τύπος φάσης ανά δείγμα και θερμοκρασία	% κατά βάρος	Ο.Σ. X.	a	b	c	α	β	γ
T860	$\text{Bi}_{1.82}\text{Sr}_{1.39}\text{Ca}_{2.91}\text{Cu}_{0.70}\text{O}_{7.63}$	79.1	Amaa	5.412	5.400	30.72			
	$\text{BiCa}_2\text{O}_{3.5}$	5.4	Fd3m	8.474	8.474	8.474			
	CuO	15.5	C2/c	4.715	3.447	5.020		99.45	
T870	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.95}\text{Ca}_{1.05}\text{Cu}_2\text{O}_8$	74.3	Amaa	5.406	5.403	30.74			
	$\text{SrCuO}_2$	3.0	P4/m mm	3.957	3.957	3.356			
	$\text{Sr}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{CuO}_{2.75}$	22.6	Pī	4.682	5.826	4.879	90.90	92.60	83.59



Σχήμα 5.8 Μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας (K).

## 5.9 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος $\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_{2+\delta}$ ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ )

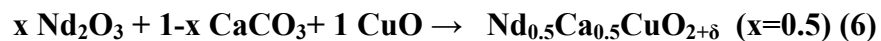
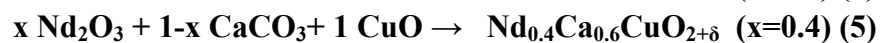
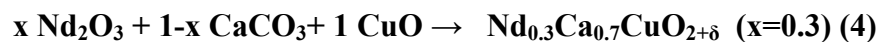
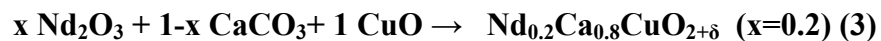
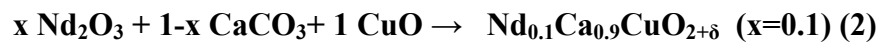
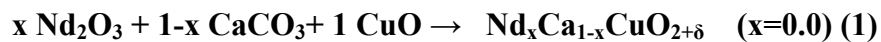
Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η εξέλιξη μιας σειράς έξι (6) δειγμάτων που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_{2+\delta}$  ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ). Τα υλικά αυτά είναι οξειδία που παράγονται από μίγματα οξειδίων (ή αλάτων) των συστατικών τους στοιχείων Nd (Nd σπάνια γαία), Ca, Cu, με θέρμανση στον αέρα, σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες (περίπου  $850^\circ\text{C}$ ) και παρουσιάζουν ενδιαφέρον, λόγω της πιθανής υπεραγωγιμότητάς τους σε σχετικά υψηλές τιμές κρίσιμης θερμοκρασίας,  $T_c$  (HTS, superconductivity) [5.45].

Δείγματα του γενικού τύπου  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_{2+\delta}$  ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ) προέκυψαν με θέρμανση κατάλληλων μειγμάτων των ενώσεων  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{CuO}$  σε ελεύθερη ατμόσφαιρα ως προς την παροχή οξυγόνου, στη θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$ , επί 5 ημέρες. Ο προσδιορισμός και η παρακολούθηση της εξέλιξης των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων, συναρτήσει της ποσότητας  $x$  του Nd έγινε με ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης XRD. Ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των φάσεων των δειγμάτων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAVIN' και τη βοήθεια της βάσης δεδομένων 'PDF', ενώ η γενική μελέτη των διαγραμμάτων με τη βοήθεια του προγράμματος 'PLOTPOW'. Η περαιτέρω κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο "Powder Profile Analysis (Rietveld)" με την οποία προσδιορίστηκαν οι ακριβείς δομές και οι ακριβείς ποσοστιαίες αναλογίες των φάσεων των δειγμάτων.

### Σύνθεση-χαρακτηρισμός

Στην προετοιμασία των έξι δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν, μείγματα των οξειδίων  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{CuO}$  με αναλογίες που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_{2+\delta}$  ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ) (πίνακας 1).

Η αντίδραση δημιουργίας του τελικού προϊόντος είναι η:



Τα έξι δείγματα (1,2,3,4,5,6) θερμάνθηκαν για χρόνο 48h, ελεύθερα στον αέρα, στη θερμοκρασία των  $850^\circ\text{C}$  και κατόπιν ψύχθηκαν βαθμιαία στη θερμοκρασία δωματίου, με κλίμακα  $140^\circ\text{C/h}$  (βαθμούς ανά ώρα).

Τα δείγματα για την ορθή ομογενοποίησή τους θερμάνθηκαν εκ νέου σε θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$ , για 3 μέρες, και τελικά ψύχθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου, με ρυθμό πάλι  $140^\circ\text{C/h}$ .

Τα τελικά προϊόντα ήταν χρώματος μαύρου (black) με πορώδη υφή, εκτός από το πρώτο δείγμα που ήταν τεφρό. Τα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν μετρήθηκαν στη θερμοκρασία

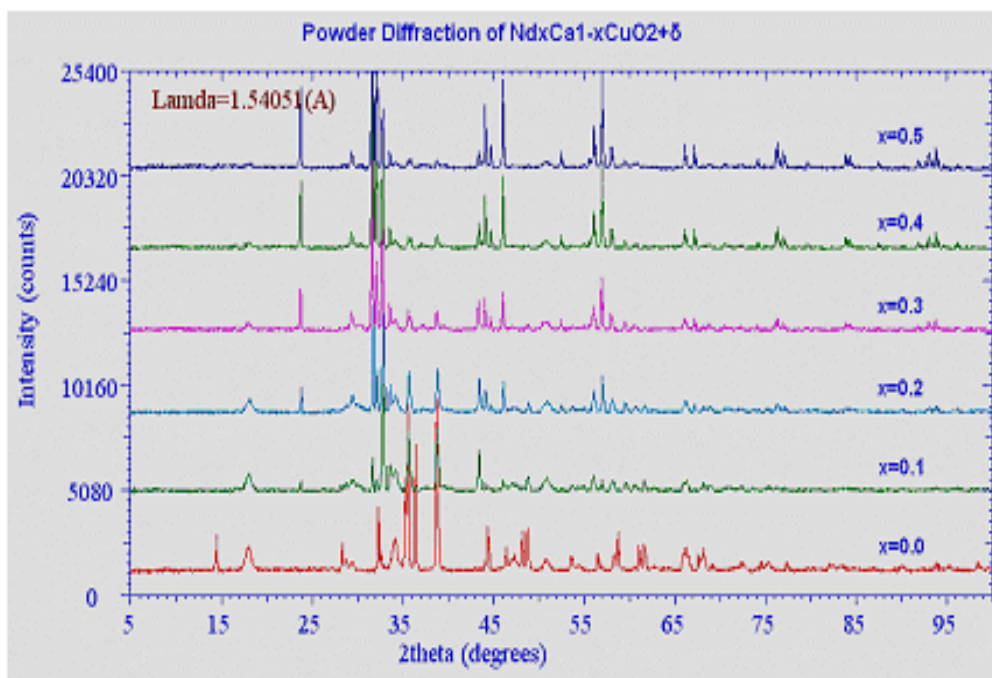
δωματίου με περιθλασίμετρο ακτίνων X γεωμετρίας Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) και ακτινοβολία CuK $\alpha$ , στην περιοχή από 5° έως 100°.

Τα διαγράμματα XRD (Σχ.5.10) σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα PLOTPOW [5.46]. Κάθε ένα από τα δείγματα χαρακτηρίστηκε με το πρόγραμμα EVAWIN [5.47], το οποίο χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων PDF2 [5.7]. Στο σχήμα 5.10 παρατηρούμε το

Δείγμα	Ποσότητα $\chi$	CaCO <sub>3</sub>	CuO	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.0	1	1	0.0
2	0.1	0.9	1	0.1
3	0.2	0.8	1	0.2
4	0.3	0.7	1	0.3
5	0.4	0.6	1	0.4
6	0.5	0.5	1	0.5

Πίνακας 1. Αναλογίες συστατικών

σχηματισμό των ακόλουθων έξι φάσεων: A=Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> [5.48], B=Ca<sub>0.82</sub>CuO<sub>2</sub> [5.49], C=CuO [5.50], D=NdCuO<sub>2</sub> [5.51], E=Ca(OH)<sub>2</sub> [5.52], F=Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> [5.53] με τις πέντε πρώτες να συναντώνται σε όλα τα δείγματα, εκτός του πρώτου, το οποίο περιλαμβάνει τις φάσεις C, E και F. Επίσης παρατηρούμε τη συνεχή αύξηση της φάσης A=Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. Ο προσδιορισμός αυτών των φάσεων έγινε μέσω του προγράμματος EVAWIN και με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF.



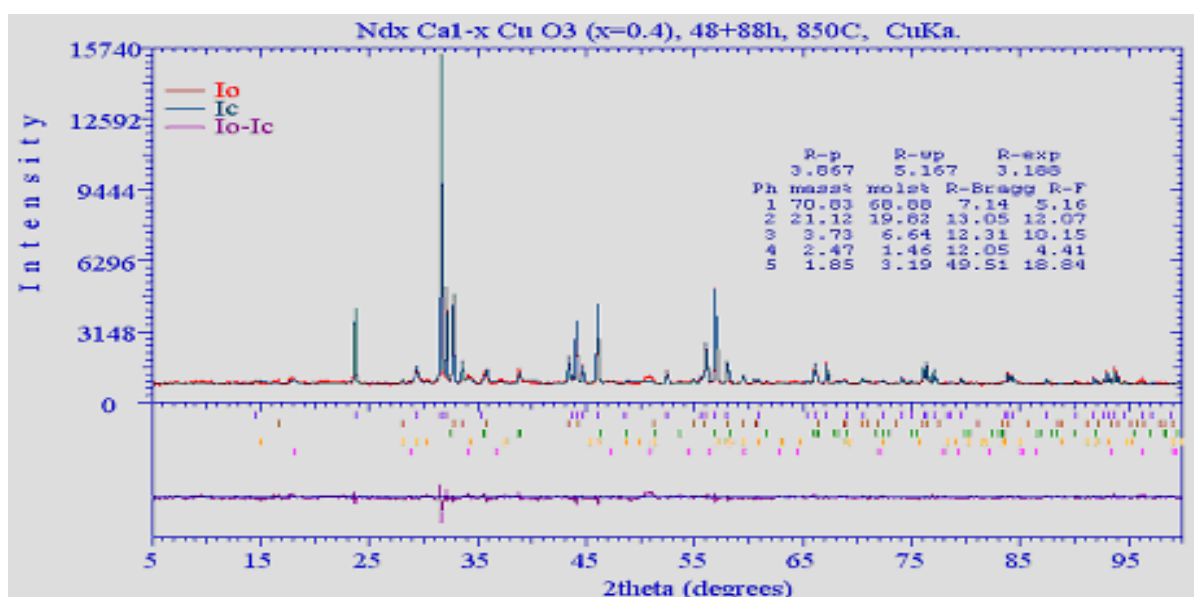
Σχήμα 5.9 XRD διαγράμματα Bragg-Brentano των έξι δειγμάτων σκόνης με ακτινοβολία CuK $\alpha$ .

## Προσδιορισμός και βελτίωση των παραμέτρων των δομών

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο Rietveld [5.54]. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετροι κυψελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων ICSD [5.31]. Το refinement των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα **DBWSWIN** [5.55], το οποίο είναι μια βελτιωμένη έκδοση σε windows του προγράμματος **DBWS9411** [5.56].

Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld [5.30], αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων (**DBWSPLOT**) και ένα πρόγραμμα υπολογισμού του μήκους των δεσμών και τις γωνίες των δεσμών (**BONDLA**), για την εύκολη αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

Το refinement των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας με τη φάση  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , και ολοκληρώθηκε με τις υπόλοιπες φάσεις, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση. Στα πρώτα στάδια του **refinement** χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός ιστροπικός παράγοντας θερμοκρασίας και μοναδιαίοι πληθυσμοί για τα άτομα όλων των δειγμάτων. Στα επόμενα στάδια εισήχθησαν στη διαδικασία του refinement οι πληθυσμοί κάποιων ατόμων,



Σχήμα 5.10. Αποτελέσματα της ανάλυσης διαγράμματος με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 5 ( $x=0.4$ ).

κρατώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστού χημικού τύπου των κρυσταλλικών φάσεων. Ο τελικός χημικός τύπος, η  $O$ . Σ.Χ., ο αριθμός  $z$  των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (f.u./u.c.) και οι μέσες παράμετροι των κυψελίδων των έξι κρυσταλλικών φάσεων (A,B,C,D,E,F) δίνονται στον πίνακα 2. Τα τελικά ποσοστά αυτών των φάσεων στα διάφορα δείγματα, καθώς επίσης και οι

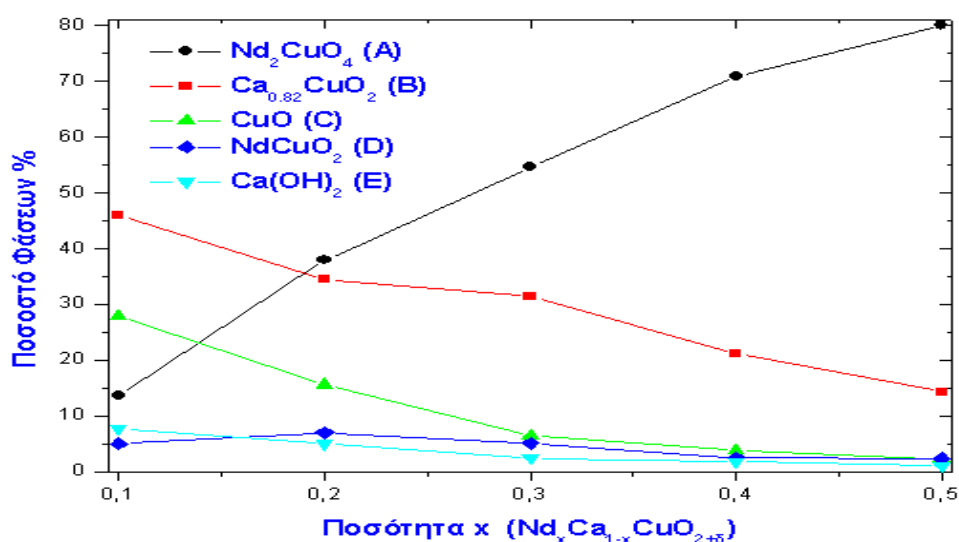
τελικοί παράγοντες αξιοπιστίας R δίνονται στον πίνακα 3. Στο σχήμα 2 δίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του δείγματος 5 (όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο Rietveld), όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα I<sub>o</sub> και I<sub>c</sub> ως συναρτήσεις της γωνίας 2θ.

**Πίνακας 2.** Χημικός τύπος, ομάδα συμμετρίας χώρου, αριθμός z των χημικών μονάδων /κυψελίδα και οι παράμετροι κυψελίδων των έξι φάσεων μετά την ανάλυση κατά Rietveld για τα έξι δείγματα.

Φάση	Χημικός τύπος	Ο.Σ.Χ.	z	a	b	c	α	β	γ
A	Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	I 4/mmm	2	3.941	3.941	12.166	90	90	90
B	Ca <sub>0.82</sub> CuO <sub>2</sub>	Fmmm	4	2.816	6.355	10.687	90	90	90
C	CuO	C2/c	4	4.694	3.418	5.129	90	99.35	90
D	NdCuO <sub>2</sub>	R -3m	3	3.738	3.738	17.691	90	90	120
E	Ca(OH) <sub>2</sub>	P -3 m 1	1	3.585	3.585	4.895	90	90	120
F	Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	Immm	2	12.236	3.777	3.257	90	90	90

**Πίνακας 3.** Παράγοντες αξιοπιστίας R (%) και ποσοστά των φάσεων (% w/w), όπως προέκυψαν από την μέθοδο Rietveld για το Nd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CuO<sub>2+δ</sub>, με x=0.0, 0.1,..., 0.5, σε T=850°C, για 136 ώρες.

Δείγμα	Ποσότητα x	A	B	C	D	E	F	Rp	Rwp	Rexp
1	0.0	-	-	52.2	-	9.7	38.1	3.48	4.69	2.66
2	0.1	13.6	45.9	27.8	5.0	7.7	-	4.64	6.21	2.9
3	0.2	37.9	34.4	15.6	7.0	5.0	-	3.99	5.18	3.15
4	0.3	54.6	31.4	6.4	5.1	2.4	-	4.09	5.43	3.17
5	0.4	70.8	21.1	3.7	2.5	1.8	-	3.85	5.15	3.19
6	0.5	80.0	14.3	2.3	2.3	1.1	-	4.44	6.02	3.35



*Σχήμα 5.11.* Μεταβολή ποσοστού φάσεων.



Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ  $I_o$  και  $I_c$  παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_o-I_c$ . Επίσης, στην ίδια εικόνα δίνεται αναλυτικά το διάγραμμα των συνιστωσών φάσεων. Στο **σχήμα 5.11** παριστάνονται οι μεταβολές του ποσοστού κάθε φάσης συναρτήσει της αύξησης του Nd στα τελευταία πέντε δείγματα.

### **Ανάλυση της δομής**

Ο χαρακτηρισμός των έξι αυτών δειγμάτων οδήγησε στον τελικό προσδιορισμό έξι φάσεων (A, B, C, D, E, F).

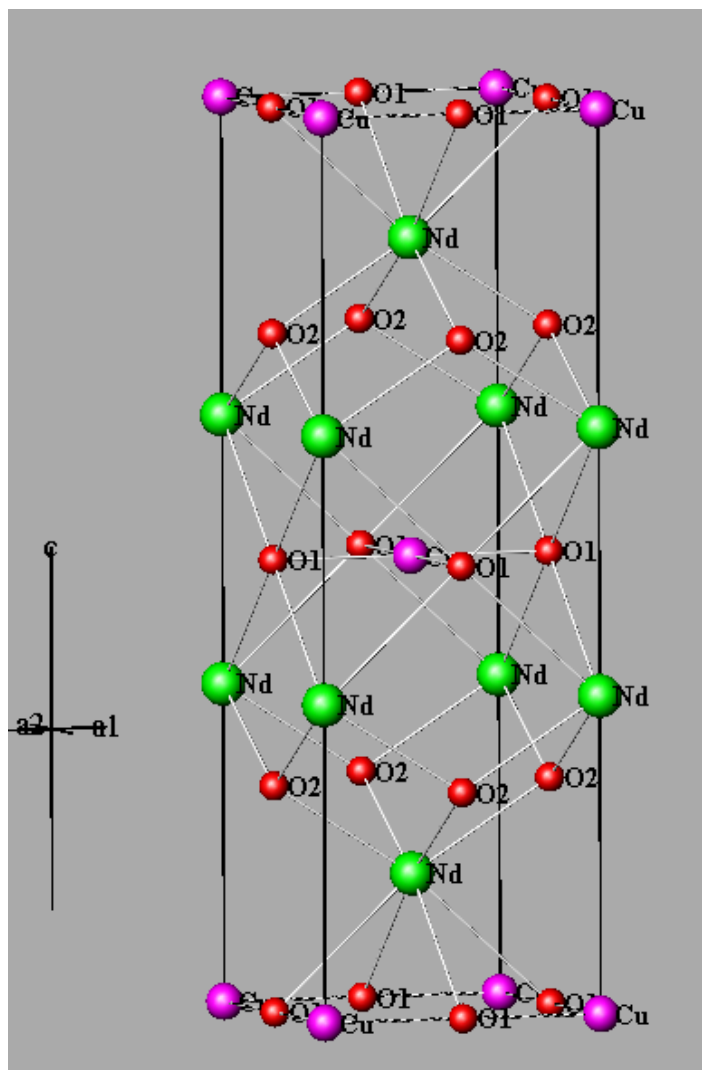
Οι πέντε πρώτες φάσεις είναι κοινές για όλα τα δείγματα πέραν του πρώτου, ενώ η τελευταία εμφανίζεται μόνον στο δείγμα 1 (που αντιστοιχεί στην ποσότητα του στοιχείου  $x=0.0$ ). Όπως φαίνεται στον πίνακα 3 και στο σχήμα 3, η πρώτη φάση (A) είναι η φάση με το συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό (παράλληλα με την αύξηση του Nd) φτάνοντας τελικά τη μέγιστη τιμή του 80.0% (w/w).

### **Συμπεράσματα**

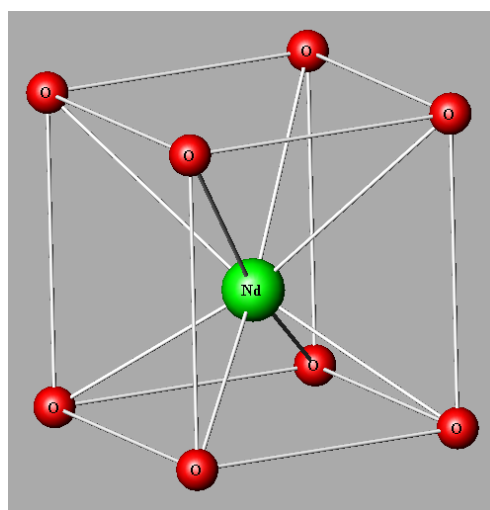
Οι δομές των φάσεων, όπως προσδιορίστηκαν μετά από την βελτίωση των παραμέτρων, είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας, με κάποιες αποκλίσεις από αυτές.

Πιο ειδικά τώρα, η ποσότητα  $x$  του Nd, που υπάρχει στα πέντε τελευταία δείγματα, κατανέμεται στις θέσεις Nd των φάσεων A και D.

Παρατηρούμε επίσης την σταδιακή μείωση του ποσοστού των φάσεων B, C, D και E με την αύξηση του ποσοστού του Nd στα δείγματα.



*Σχήμα 5.12 Κουελίδα της φάσης 1*



*Σχήμα 5.13 Πολύεδρο σύνταξης του Nd*

## 5.10 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγωγίων ενώσεων του συστήματος Ba-Pb-Ca-Cu-O

Τα υπό μελέτη υλικά αποτελούν εν δυνάμει, μια σειρά έξι δειγμάτων που αντιστοιχούν σε ένα γενικό χημικό τύπο  $Ba_{(3-x)}Pb_xCa_2Cu_4O_{9+d}$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, \dots, 1.0$ ) και είναι ένα μέρος συνθέτων οξειδίων που δημιουργούνται από τα μίγματα οξειδίων (ή αλάτων) των συστατικών στοιχείων Ba, Pb, Ca, Cu, με θέρμανση στον αέρα, σε υψηλές θερμοκρασίες (υψηλότερες από  $860^\circ\text{C}$ ) με κατάλληλη σύνθεση. Υλικά όπως το  $Hg_xPb_{1-x}Ba_2Ca_3Cu_4O_{10+d}$  [5.57], το  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$  [5.58], εμφανίζουν υπεραγωγιότητα υψηλής θερμοκρασίας, που φθάνει τους  $129\text{K}$ . Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι συνθήκες παραγωγής των υλικών, καθώς και η σύνθεση και οι δομικές ιδιότητες των παραχθεισών ενώσεων. Ακόμη, προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα και η κατανομή του Pb σε αυτές.

Προς τούτο ετοιμάστηκαν έξι μίγματα που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $Ba_{(3-x)}Pb_xCa_2Cu_4O_{9+d}$  ( $x=0.0, 0.2, \dots, 1.0$ ), υπό τις κατάλληλες αναλογίες των BaO, PbO, CaCO<sub>3</sub>, CuO και ανοπτήθηκαν σε ένα συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο στους  $870^\circ\text{C}$ , σε ελεύθερη ατμόσφαιρα. Οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων X και χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων PDF2. Περαιτέρω, για την ανάλυση των διαγραμμάτων και την κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld. Τρεις φάσεις (BaCuO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>), προσδιορίστηκαν για το πρώτο δείγμα και πέντε κοινές για τα υπόλοιπα πέντε δείγματα (BaCuO<sub>2</sub>, BaPbO<sub>3</sub>, CuO, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>). Οι φάσεις BaCuO<sub>2</sub> και Ca(OH)<sub>2</sub> είναι κοινές και στα έξι δείγματα, ενώ η εισαγωγή του Pb από το δεύτερο δείγμα και πάνω δημιουργεί τη φάση BaPbO<sub>3</sub> που αυξάνει συνεχώς σε βάρος της BaCuO<sub>2</sub>.

### Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υλικών

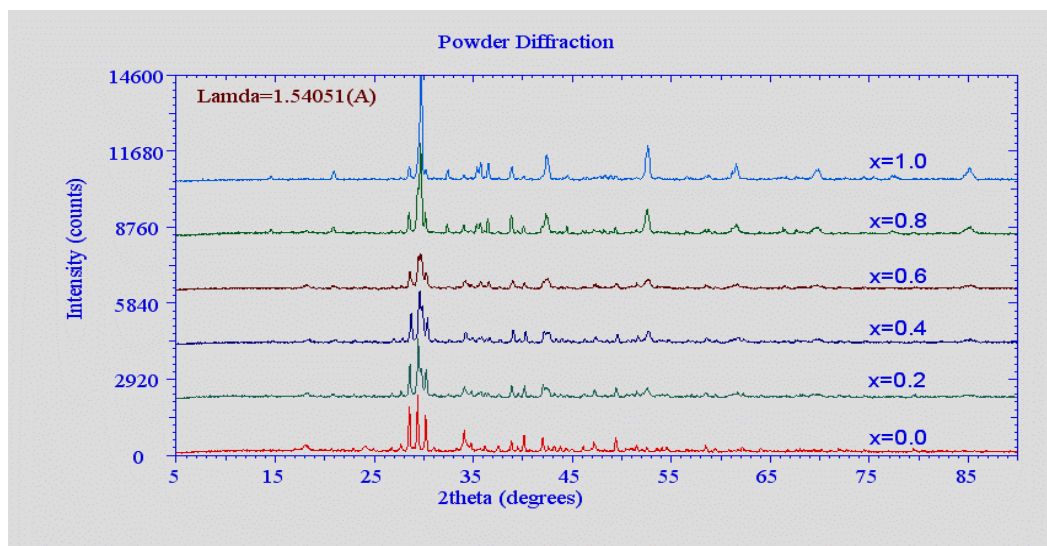
Τα δείγματα ακολουθούν την χημική αντίδραση και πληρούν το γενικό χημικό τύπο:



όπου  $x=0.0, 0.2, \dots, 1.0$ . Τα μίγματα θερμάνθηκαν σε έναν **συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο**, στους  $870^\circ\text{C}$  και σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, για χρόνο 48h. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων X των κονιοποιηθέντων δειγμάτων μετρήθηκαν υπό τις αυτές συνθήκες, σε θερμοκρασία δωματίου με ένα περιθλασίμετρο γεωμετρίας Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) και ακτινοβολία CuK $\alpha$ , στην περιοχή  $5^\circ$  έως  $90^\circ$  της γωνίας  $2\theta$ . Τα διαγράμματα XRD που προέκυψαν από τα έξι δείγματα δίνονται προς σύγκριση στο σχήμα 5.14.

Τα διαγράμματα XRD (σχήμα 5.14), που σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα PLOTPOW, παρουσιάζουν μία ανταγωνιστική εξελικτική πορεία των δύο φάσεων BaCuO<sub>2</sub> και BaPbO<sub>3</sub>. Η πρώτη φάση, κυριαρχεί στο πρώτο δείγμα και μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η παρουσία της δεύτερης φάσης με την πρόσθεση Pb, από το δεύτερο δείγμα και πάνω. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν και τα διαγράμματα αποτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα EVAWIN και τη βάση δεδομένων PDF2. Συνολικά, για το πρώτο δείγμα προσδιορίστηκαν τρεις φάσεις, οι BaCuO<sub>2</sub> [5.59], Ca(OH)<sub>2</sub> [5.60], Cu(OH)<sub>2</sub> [5.61], ενώ για τα υπόλοιπα πέντε δείγματα προσδιορίστηκαν πέντε κοινές σε όλα φάσεις, οι BaCuO<sub>2</sub>, BaPbO<sub>3</sub> [5.62], CuO [5.63], Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>

[5.64],  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Επιπλέον οι φάσεις  $\text{BaCuO}_2$  και  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  είναι κοινές και στα έξι δείγματα. Οι κύριες φάσεις στα δείγματα είναι η  $\text{BaPbO}_3$  και η  $\text{BaPbO}_3$  που δρουν ανταγωνιστικά συναρτήσεως της ποσότητας  $x$  του  $\text{Pb}$ . Αναλυτικές πληροφορίες για τις προσδιορισθείσες φάσεις δίνονται στους Πίνακες 1 και 2.



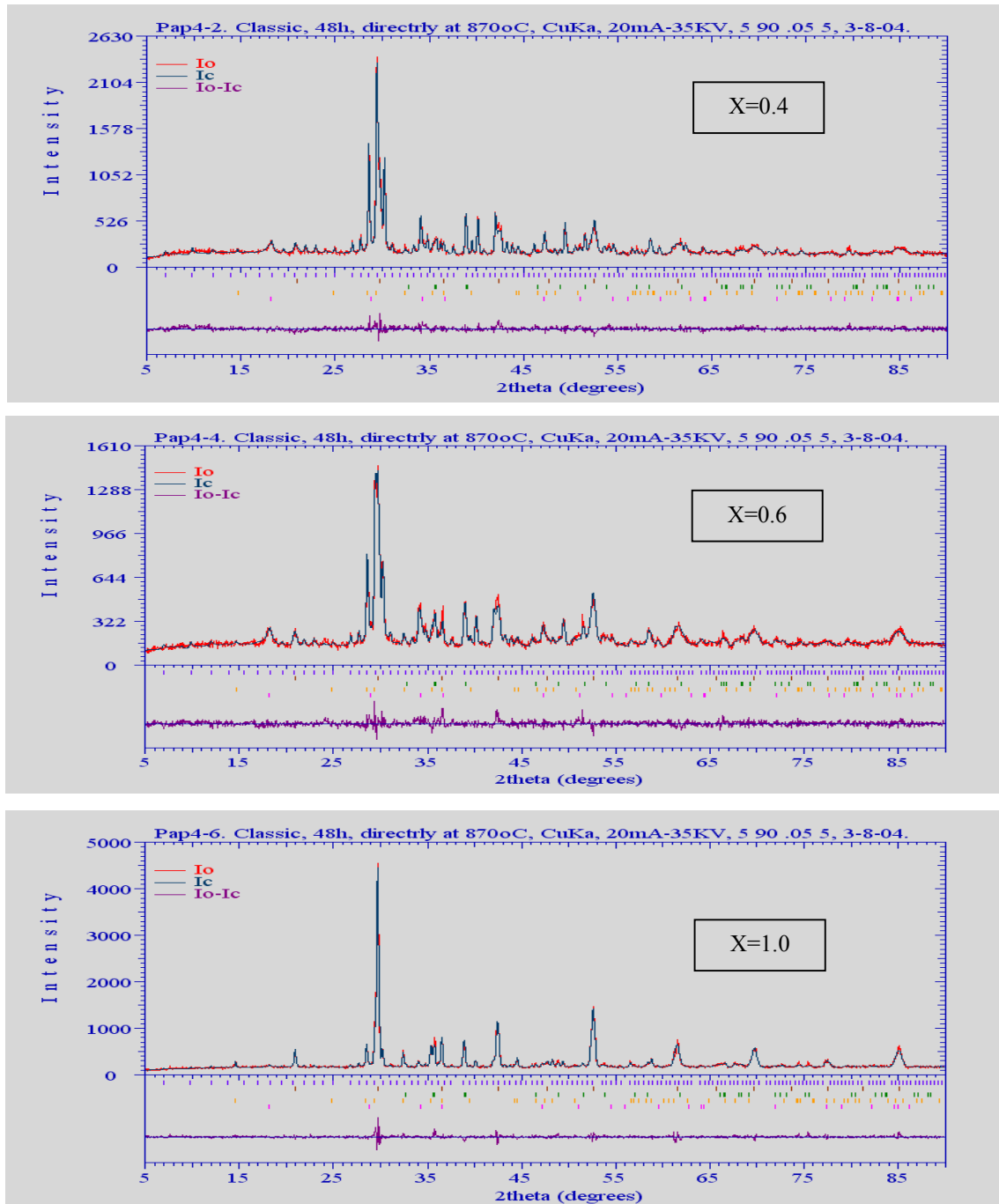
Σχήμα 5.14. Διαγράμματα XRD (ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ ) των δειγμάτων που παράγονται από ένα συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο στους  $870^\circ\text{C}$ .

### Προσδιορισμός και βελτίωση των παραμέτρων των φάσεων

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο Rietveld [5.11],[5.12],[5.30]. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετροι κυψελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων ICSD. Το refinement των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα DBSWIN [5.65], το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  οποίο είναι μια βελτιωμένη έκδοση για windows του προγράμματος DBWS9411. Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld, αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων DBSPLOT και ένα πρόγραμμα BONDLA [5.67] για τον υπολογισμό του μήκους των δεσμών και των γωνιών αυτών, για την εύκολη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Το **refinement** των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας με τις κύριες φάσεις  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{BaPbO}_3$  και ολοκληρώθηκε με τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση. Στα πρώτα στάδια του refinement χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός ιστροπικός παράγοντας θερμοκρασίας και μοναδιαίοι πληθυσμοί για τα άτομα όλων των δειγμάτων. Στα επόμενα στάδια εισήχθησαν στη διαδικασία του refinement οι πληθυσμοί κάποιων ατόμων, κρατώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστού χημικού τύπου των

κρυσταλλικών φάσεων. Ο τελικός χημικός τύπος, η Ο.Σ.Χ., ο αριθμός  $z$  των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (f.u./u.c.) και οι παράμετροι των κυψελίδων των έξι κρυσταλλικών φάσεων δίνονται στον Πίνακα 1, ενώ τα τελικά ποσοστά αυτών στα έξι δείγματα, καθώς επίσης και οι τελικοί δείκτες αξιοπιστίας  $R$  δίνονται στον Πίνακα 2. Στα σχήματα 5.15 δίνονται τα αποτελέσματα του refinement, που προέκυψαν εφαρμόζοντας τη μέθοδο Rietveld. Σε αυτά παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $I_o$  και  $I_c$  ως συναρτήσεις της γωνίας  $2\theta$ , ενώ ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ του  $I_o$  και του  $I_c$ , δηλαδή του ολικού πειραματικού και του θεωρητικού προφίλ, παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα της διαφοράς  $I_o-I_c$ .



Σχήμα 5.15 Αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld στα δείγματα  $x=0.2$ ,  $x=0.6$  και  $x=1.0$ .

**Πίνακας 1.** Χημικός τύπος, ομάδα συμμετρίας χώρου, αριθμός z των χημικών μονάδων /κυψελίδα και μέσες παράμετροι κυψελίδων των έξι φάσεων μετά την ανάλυση κατά Rietveld για τα έξι δείγματα.

Φάση	Χημικός τύπος	Ο.Σ.Χ.	z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
<b>A</b>	BaCuO <sub>2</sub>	Im3m	90	18.2866	18.2866	18.2866	
<b>B</b>	BaPbO <sub>3</sub>	Pm3m	1	4.2716	4.2716	4.2716	
<b>C</b>	CuO	C2/c	4	4.6784	3.4182	5.1175	99.66
<b>D</b>	Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	Immm	2	12.2267	3.7761	3.2580	
<b>E</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	P $\bar{3}$ m1	4	4.7935	4.7935	4.7935	
<b>F</b>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cmc2 <sub>1</sub>	4	2.9558	10.4840	5.2243	

**Πίνακας 2.** Ποσοστά των φάσεων (w/w %) και παράγοντες αξιοπιστίας R (%), όπως προέκυψαν από την μέθοδο Rietveld για το Ba<sub>(3-x)</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>9+d</sub> με x=0.0, 0.2,..., 1.0, σε T=870°C, για 48 ώρες.

Δείγμα	Ποσότητα x	A	B	C	D	E	F	Rp	Rwp	Rexp
<b>1</b>	0.0	82.93	-	-	-	9.47	7.59	8.32	10.53	7.04
<b>2</b>	0.2	57.20	29.08	7.81	3.36	2.55	-	7.08	8.96	6.83
<b>3</b>	0.4	45.41	39.36	8.82	6.05	3.86	-	6.72	8.47	6.72
<b>4</b>	0.6	34.38	43.87	9.23	6.16	6.36	-	6.70	8.61	7.02
<b>5</b>	0.8	21.81	56.98	9.75	9.93	1.53	-	6.79	8.63	6.36
<b>6</b>	1.0	9.50	70.43	8.86	10.60	0.61	-	6.95	8.84	6.47

## Συμπεράσματα

Ο χαρακτηρισμός των έξι δειγμάτων και ο προσδιορισμός των φάσεων οδήγησαν συνολικά σε έξι φάσεις. Σαν μια γενική παρατήρηση μπορούμε να πούμε ότι με την συγκεκριμένη μέθοδο της κλασσικής θέρμανσης στην ελεύθερη ατμόσφαιρα καταφέραμε παράλληλα με τον αρχικό στόχο παρασκευής μια μοναδικής κρυσταλλικής ένωσης με τις αρχικές αναλογίες, να συνπαρασκευάσουμε και μία σειρά άλλων φάσεων που απαιτείται να αναλυθεί ο λόγος της δημιουργίας των και η μεθοδολογία μετατροπής των στην τελική φάση.

## Η ύπαρξη του CuO

Η ύπαρξη του CuO στο σύνολο των δειγμάτων σημαίνει πως το ποσοστό του στο αρχικό μίγμα δεν αντέδρασε σωστά στο σύνολό του. Η ελάττωση του όμως από τις διαδοχικές θερμάνσεις είναι βασική απόδειξη της συμπεριφοράς του, ως προς την μερική αντίδραση κάθε φορά, αν και λόγω του μικρού όγκου των μορίων του θα περιμέναμε το αντίστροφο.

## Η φάση Ca(OH)<sub>2</sub>

Η εμφάνιση της φάσης  $\text{Ca(OH)}_2$ , από την άλλη, σε όλα τα δείγματα ακόμα και στο μικρό ποσοστό, που υπάρχει, δείχνει ότι υπάρχει στα δείγματα μικρή ποσότητα  $\text{CaO}$ , που σε συνδυασμό με την παρουσία υγρασίας (δηλ νερού,  $\text{H}_2\text{O}$ ) που την ενσωμάτωσε, απορροφώντας την από την ατμόσφαιρα μετατράπηκε σε υδροξείδιο  $\text{Ca(OH)}_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



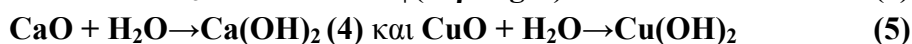
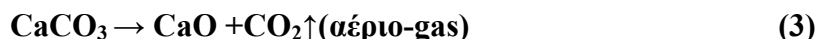
Η ποσότητα όμως του  $\text{CaO}$  πώς προέκυψε από το αρχικό συστατικό  $\text{CaCO}_3$ ;

Είναι η θέρμανση της αρχικής ποσότητας του  $\text{CaCO}_3$  (ανθρακικού ασβεστίου) υπεύθυνη της δημιουργίας του οξειδίου του ασβεστίου  $\text{CaO}$ , αφού σύμφωνα με την αντίδραση:



### Το πρώτο δείγμα

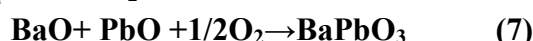
Στο πρώτο δείγμα προσδιορίστηκαν τρεις φάσεις: οι  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ . Αυτό σημαίνει σαφώς την απορρόφηση υγρασίας δηλ. νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ) αφού και τα δύο υδροξείδια αποτελούν προϊόντα υδρόλυσης από τα αντίστοιχα οξειδιά τους που ήταν τα αρχικά συστατικά ( $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ) της συνολικής αντίδρασης.



Για να εξαφανιστούν τα δύο υδροξείδια πρέπει να αυξήσουμε το ύψος και τη διάρκεια της θέρμανσης, ώστε η υγρασία να διαφύγει στην ατμόσφαιρα.

### Το επόμενο 5 δείγματα

Για τα υπόλοιπα πέντε δείγματα προσδιορίστηκαν πέντε κοινές σε όλα φάσεις, οι  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{BaPbO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Για τα  $\text{CuO}$  και  $\text{Ca(OH)}_2$  ισχύουν και εδώ ότι αναφέραμε για την δημιουργία τους στις προηγούμενες παραγράφους. Επιπλέον για τις φάσεις  $\text{BaPbO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  ισχύει ότι για την  $\text{BaCuO}_2$



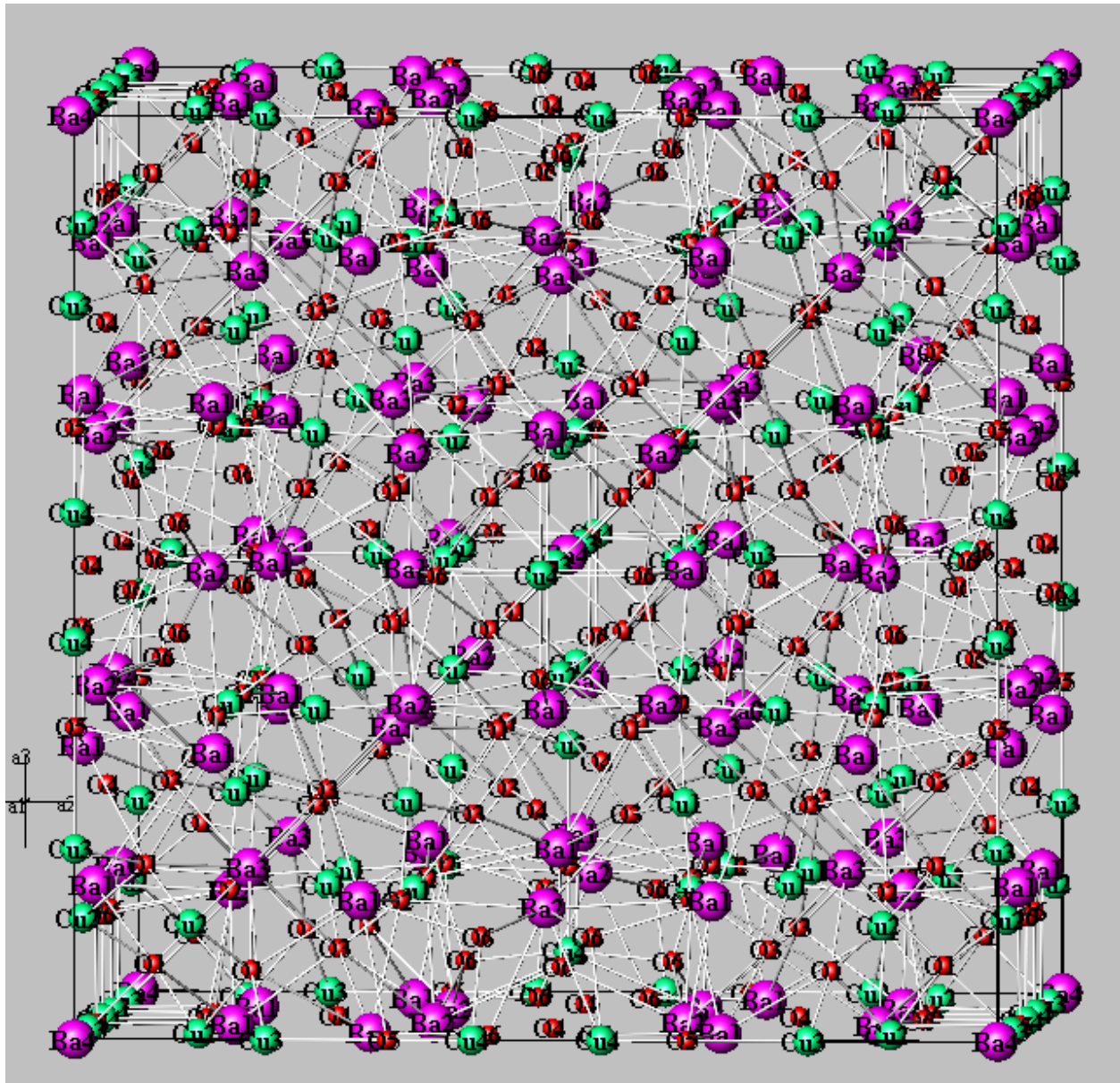
(παρουσία οξυγόνου για τον λόγο αυτό εκτός από το οξυγόνο των οξειδίων απορροφά και επιπλέον άτομα O, η αντίδραση)



Η εισαγωγή του μολύβδου στα δείγματα δημιουργεί τη φάση  $\text{BaPbO}_3$  (7), αλλά ταυτόχρονα ευνοεί και τη δημιουργία της φάσης  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  (8) εις βάρος της  $\text{Ca(OH)}_2$ . Έτσι οι κύριες φάσεις στα δείγματα είναι η  $\text{BaCuO}_2$  (6) και η  $\text{BaPbO}_3$ , δρουν ανταγωνιστικά συναρτήσει της ποσότητας x του Pb εμφανίζοντας

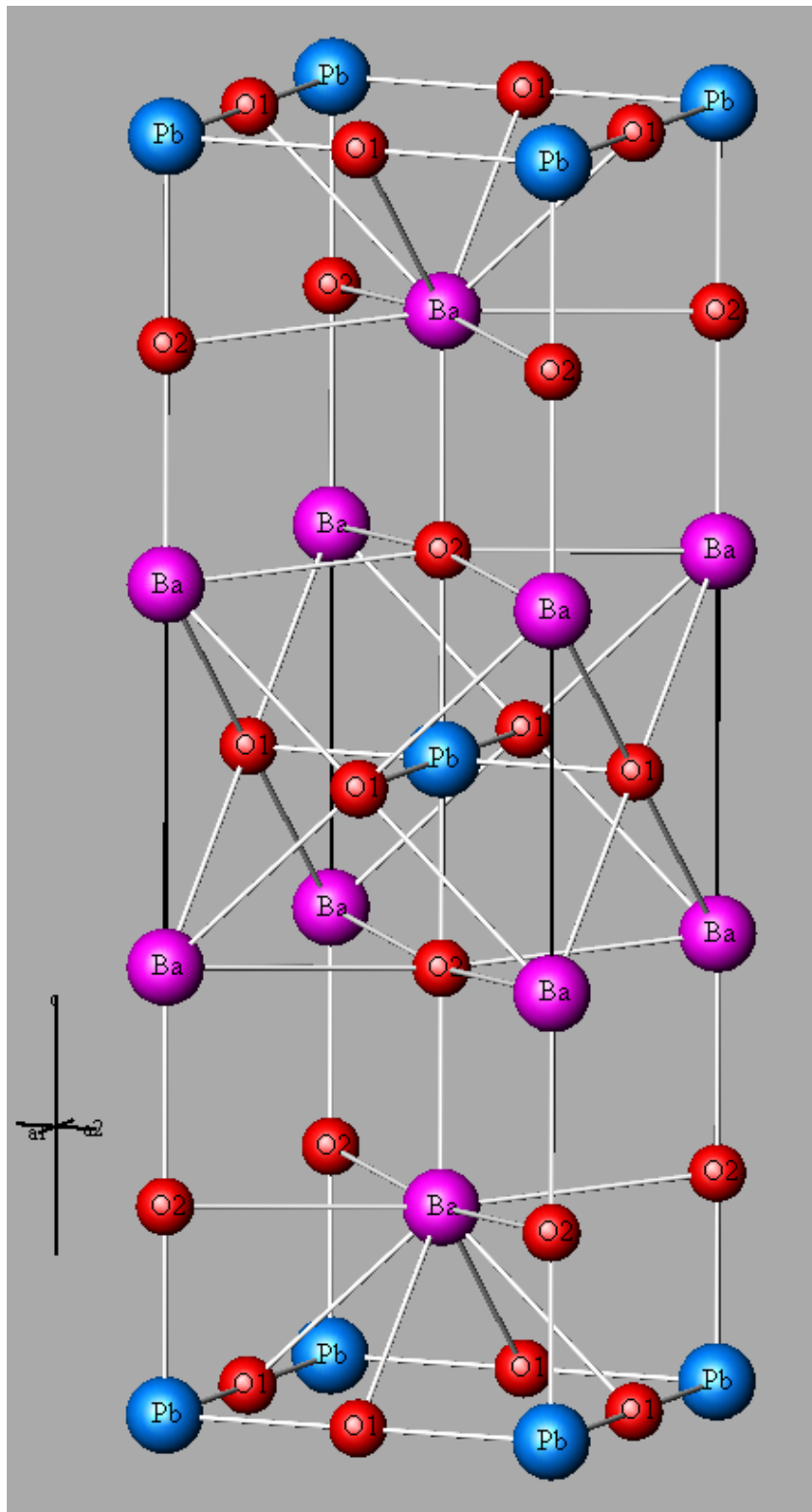
- η μεν  $\text{BaCuO}_2$  (6) μείωση από 82.93% σε 9.50% , ενώ
- η  $\text{BaPbO}_3$  αύξηση από 0%, (πρώτο δείγμα όπου δεν έχει εισαχθεί μολύβδος, x=0.0), σε 70.43% (x=1.0).

Δείγμα	Ποσότητα x	A $\text{BaCuO}_2$	B $\text{BaPbO}_3$	C	D	E	F	Rp	Rwp	Rexp
1	0.0	82.93	-	-	-	9.47	7.59	8.32	10.53	7.04
6	1.0	9.50	70.43	8.86	10.60	0.61	-	6.95	8.84	6.47



Σχήμα 5.16 Κυψελίδα της φάσης 2.





*Σχήμα 5.17 Κυψελίδα της φάσης 2.*

## 5.11 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος Ba-Pb-Ca-Cu-O με μικροκύματα (microwaves)

Σειρά δέκα διαφορετικών μιγμάτων που αντιστοιχεί στο γενικό χημικό τύπο του συστήματος **Ba-Pb-Ca-Cu-O** και ειδικότερα στον ειδικό τύπο **Ba<sub>(3-x)</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>9+d</sub>** ( $x=0.0,0.1.....1.0$ ) προετοιμάστηκε με κατάλληλες αναλογίες των **BaO**, **PbO**, **CaCO<sub>3</sub>**, **CuO** και πυρακτώθηκε

1) για πρώτη φορά στην Ελλάδα, σε φούρνο μικροκυμάτων για χρόνο  $t=10\text{min}$  σε ελεύθερη ατμόσφαιρα για να αντιδράσει πλήρως.

2) Ταυτόχρονα, ένα δεύτερο μίγμα με την ίδια χημική σύνθεση προετοιμάστηκε και πυρακτώθηκε σε ένα συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο (conventional electrical oven) στους  $870^\circ\text{C}$ , ομοίως σε ελεύθερη ατμόσφαιρα.

Οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν στις δύο περιπτώσεις μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων X και χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας τη βάση δεδομένων PDF2. Περαιτέρω, για την ανάλυση των διαγραμμάτων και την κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld. Τέσσερις σε αριθμό φάσεις προσδιορίστηκαν για το πρώτο δείγμα, και πέντε για το δεύτερο με τις τέσσερες πρώτες φάσεις να είναι κοινές.

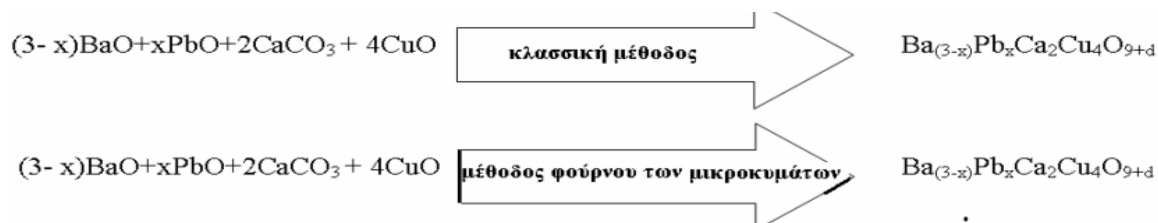
Τα αποτελέσματα της μεθόδου της ταχείας θέρμανσης του φούρνου μικροκυμάτων που είναι μία από τις πολλές ταχείες μεθόδους, παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ομοιότητες αλλά και σημαντικές διαφορές, έναντι των αποτελεσμάτων του συμβατικού φούρνου και της κλασσικής μεθόδου, που και χρονοβόρος είναι αλλά και κοστίζει, αν εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα έναντι της νέας μεθόδου.

Η ανάλυση για τη μορφολογία των δειγμάτων και η μελέτη της συγκέντρωσης των στοιχείων στα διάφορα σημεία πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Μερικά αποτελέσματα για τη χημική σύνθεση με τη μέθοδο φούρνου μικροκυμάτων, αναλύθηκαν στην περίπτωση της σύνθεσης του υπεραγωγού υψηλής θερμοκρασίας **YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>** από τον **D. R. Baghurst et al [5.68]** και τον **A. Agostino et al [5.69]**, **Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+d</sub>** ( $x=0.2$ ), **A. Stergiou et al [5.70]**.

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα αυτών εφαρμόσαμε τη μέθοδο αυτή για τη σύνθεση νέων υλικών, 10 διαφορετικών μιγμάτων που αντιστοιχούν στο σύστημα **Ba-Pb-Ca-Cu-O** και ειδικότερα στον ειδικό τύπο **Ba<sub>(3-x)</sub>Pb<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>9+d</sub>** ( $x=0.0,0.1.....1.0$ ).

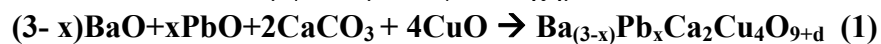
Στο τελευταίο δείγμα ουσιαστικά έχουμε προσθέσει στον χημικό τύπο ένα ολόκληρο άτομο του **Pb**, ή αντίστοιχα αφαιρέσαμε ένα ολόκληρο άτομο από τα άτομα του **Ba**, κατά το σχήμα:



Τόσο τα προϊόντα της μεθόδου αυτής, που συχνά είναι υπεραγώγιμα, όσο και η ίδια η μέθοδος, παρουσιάζουν ενδιαφέρον, αφού και τα παραγόμενα προϊόντα και ο εμπλουτισμός τους είναι εξαιρετικά σημαντικός.

### Σύνθεση και χαρακτηρισμός των υλικών

Προκειμένου να υπάρξει μια σύγκριση των δύο μεθόδων σε ένα μόνο δείγμα για να προσεχθούν οι αναλογίες είτε ως ομοιότητες ή διαφορές, προετοιμάστηκαν από τα ίδια ζυγίσματα και τα δύο αρχικά μίγματα με τις ίδιες αρχικές αναλογίες των συστατικών υλικών **BaO, PbO, CaCO<sub>3</sub>, και CuO**, σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο:

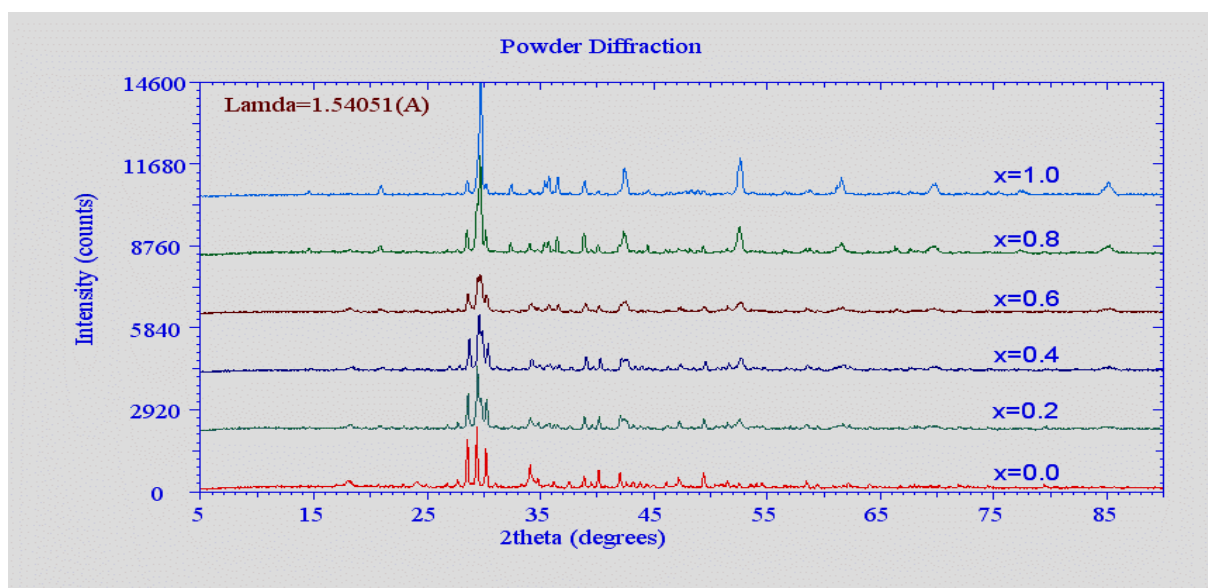


όπου  $x=0.0, 0.1, \dots, 1.0$ .

Η πρώτη δεκάδα των δειγμάτων θερμάνθηκε για **10min**, στον αέρα, μέχρι ερυθροπυρώσεως, με έναν φούρνο μικροκυμάτων ισχύος **800W**, συχνότητα **2.45GHz**.

Η δεύτερη δεκάδα των δειγμάτων, παρασκευάστηκε με τη θέρμανση σε έναν κλασσικό (συμβατικό) ηλεκτρικό φούρνο, στους **870°C** και σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, για χρόνο **t = 48h**.

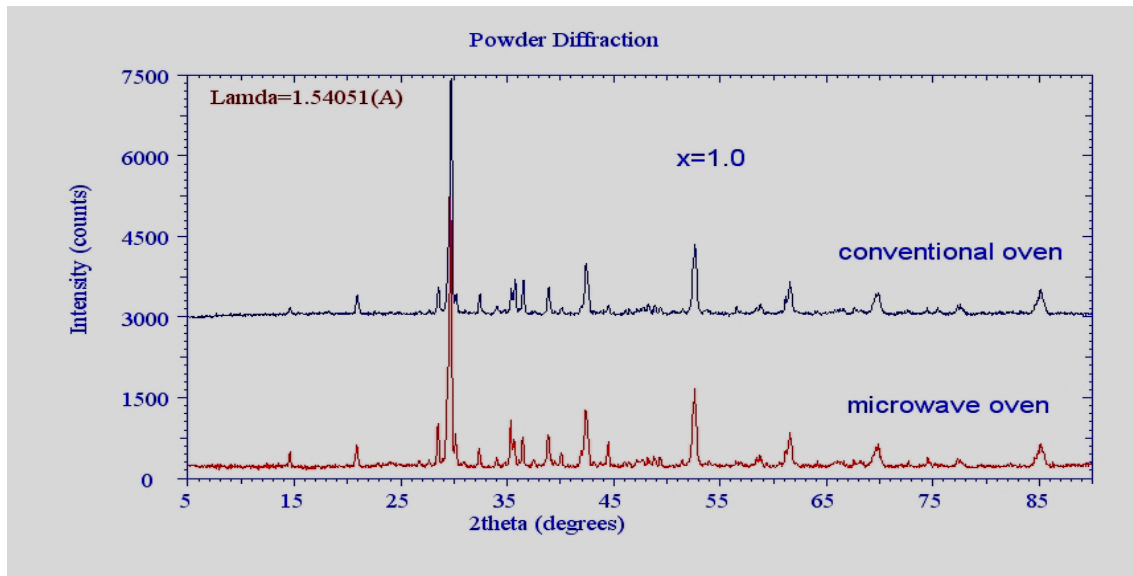
Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων Χ των κονιοποιηθέντων δειγμάτων μετρήθηκαν, υπό τις αυτές συνθήκες, στη θερμοκρασία δωματίου με ένα περιθλασίμετρο γεωμετρίας Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) και ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ , στην περιοχή  $5^\circ$  έως  $90^\circ$  της γωνίας  $2\theta$  και συγκρίνονται με αυτά της μικροκυματικής δημιουργίας (δείτε στο σχήμα 5.18)



**Σχήμα 5.18** Διαγράμματα XRD (ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ ) δειγμάτων που παράγονται από ένα συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο στους  $870^\circ\text{C}$ . (ενδεικτικά 6, με  $x=0.0, 0.2, \dots, 1.0$ )

Τα διαγράμματα XRD που προέκυψαν από τα δείγματα των δύο μεθόδων δίνονται προς σύγκριση στο σχήμα 5.18. Τα δύο διαγράμματα XRD, που σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα PLOTPOW, είναι παρόμοια, με πολύ μικρές διαφορές. Εξαιρετικής σημασίας παρατήρηση αν αναλογιστούμε τους χρόνους δημιουργίας και το αποτέλεσμα να είναι το ίδιο. Στην περίπτωση της θέρμανσης με συμβατικό (κλασσικό τρόπο) ο χρόνος είναι **t = 48h**, και στην περίπτωση της μικροκυματικής θέρμανσης μόνο **t=10min**, δηλ ο απαιτούμενος χρόνος στην μικροκυματική εφαρμογή είναι μικρότερος κατά:

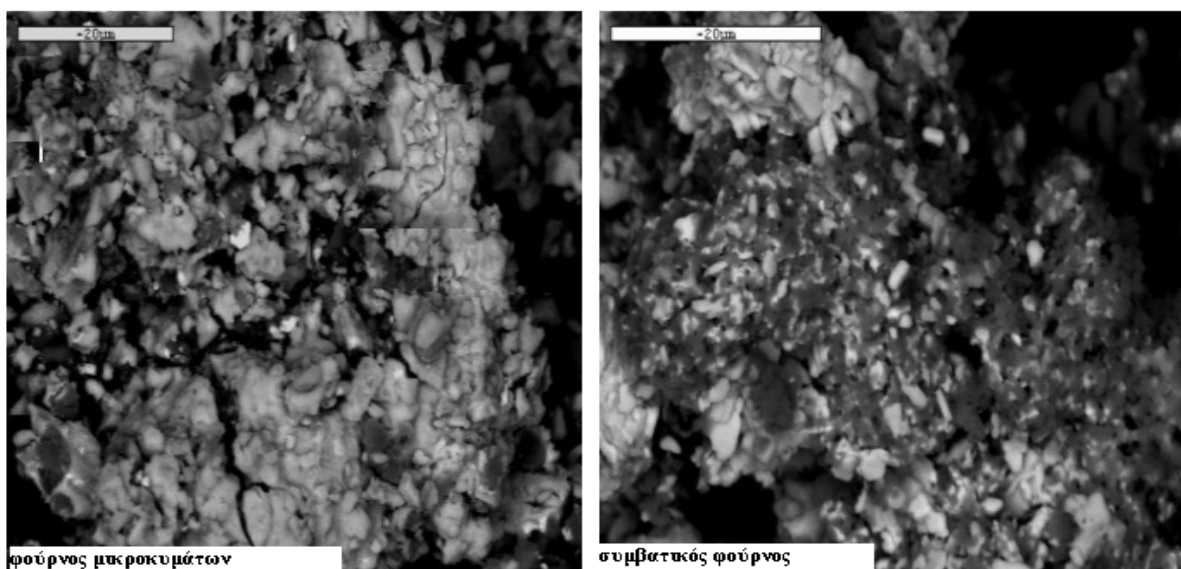
$\Lambda = t(\text{conv}) / t(\text{micro}) = 48 \times 60 \text{ min} / 10 \text{ min} = 2880 / 10 = 288$  φορές. Αντίστροφα αν η μέθοδος είχε βιομηχανική εφαρμογή θα ήταν περίπου 300 φορές πιο οικονομική από άποψης ρεύματος, κατανάλωσης εξαιρετικά σημαντικής αν σκεφθεί κανείς τον όγκο του υπεραγωγίμου υλικού έτσι ώστε να είναι κατάλληλο για εφαρμογές (Α. Στεργίου, [5.76])



**Σχήμα 5.19A.** Διαγράμματα XRD (ακτινοβολία CuKα) των δειγμάτων που παράγονται από έναν φούρνο microwave για 10min και από ένα συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο στους 870 °C, στο δείγμα με  $x=1.0$ .

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν και τα διαγράμματα αποτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα EVAWIN και τη βάση δεδομένων PDF2. Για το πρώτο δείγμα προσδιορίστηκαν τέσσερις φάσεις οι **BaCuO<sub>2</sub>** [5.71], **BaPbO<sub>3</sub>** [5.72], **CuO** [5.73] και **Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>** [5.74], ενώ για το δεύτερο προσδιορίστηκε μία επί πλέον φάση, η Ca(OH)<sub>2</sub> [5.76], με ελάχιστο ποσοστό.

Η κύρια φάση στα δείγματα είναι η **BaPbO<sub>3</sub>**, με ποσοστό περίπου το ίδιο, 69.47 % και 70.43 % αντίστοιχα. Οι αναλυτικές πληροφορίες για τις προσδιορισθείσες φάσεις δίνονται στον Πίνακα 2.

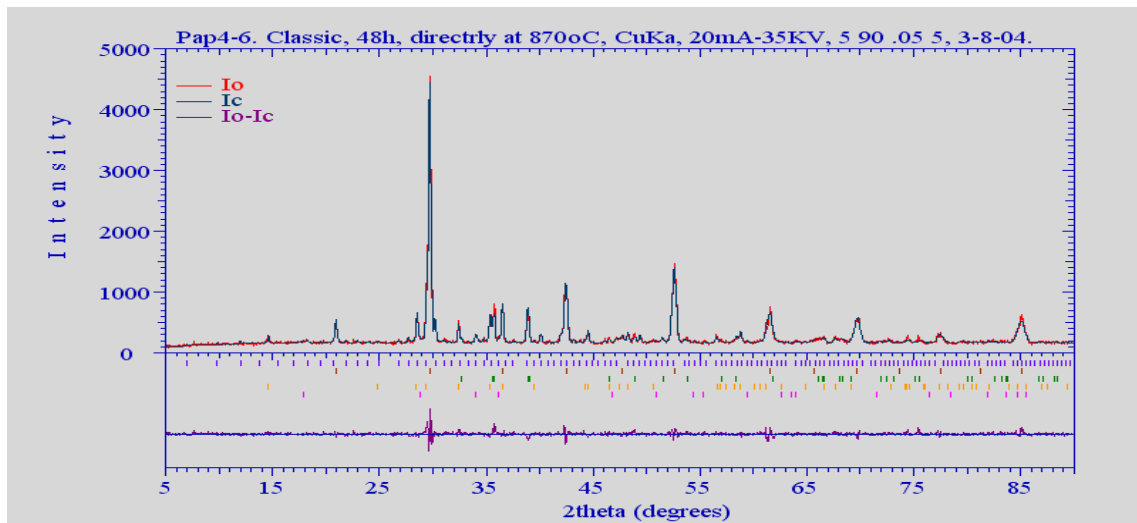


**Σχήμα 5.19B.** SEM του δείγματος 1 και 2 που παρασκευάστηκαν με φούρνο μικροκυμάτων και με συμβατικό ηλεκτρικό φούρνο (κλίμακα 20μm).

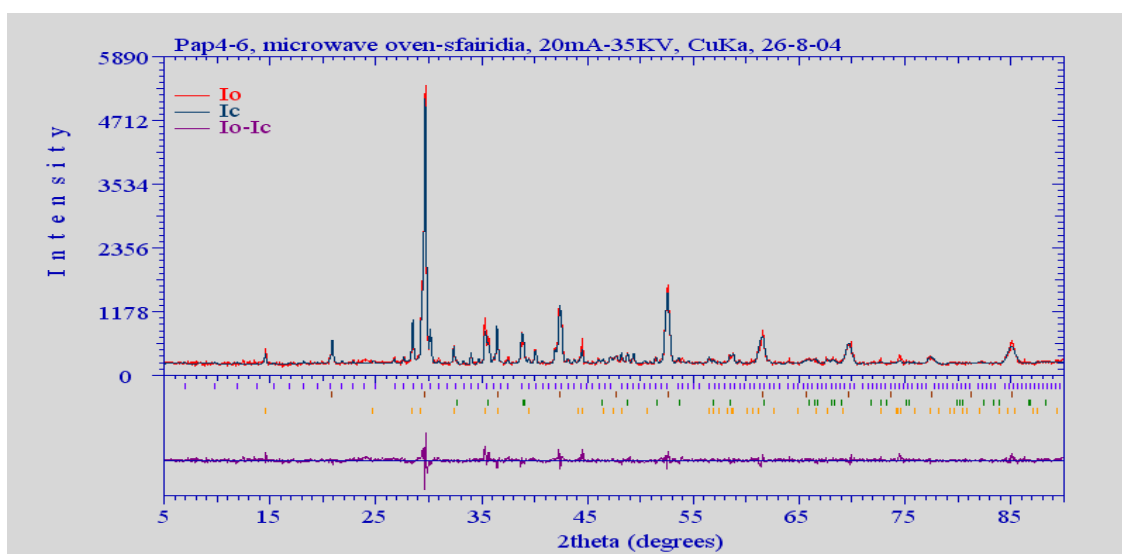
Φωτογραφίες SEM του δείγματος 1 και 2, στο σχήμα 5.19B, δείχνουν ότι οι περισσότεροι κόκκοι έχουν αρκετά μικρότερο μέγεθος στην περίπτωση του συμβατικού φούρνου. Επιπλέον η Εικόνα εμφανίζει την παρουσία κενών στη μικροδομή, που οδηγεί σε υλικό χαμηλής πυκνότητας  $d$ , προφανώς λόγω του μικρού μεγέθους της δομής των κόκκων.

## Προσδιορισμός των παραμέτρων των δομών

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο Rietveld [5.77]. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετρο κυνελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων ICSD. Το refinement των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα DBSWIN, το οποίο είναι μια βελτιωμένη έκδοση για windows του προγράμματος DBWS9411.



Σχήμα 5.19Γ. Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld στο δείγμα του συμβατικού φούρνου.



Σχήμα 5.19Δ Αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld στο δείγμα του φούρνου μικροκυμάτων.

Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld, αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων (DBWSPLOT) και ένα πρόγραμμα υπολογισμού του μήκους των δεσμών και των γωνιών των δεσμών (BONDLA), για την εύκολη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

**Πίνακας 1.** Χημικός τύπος, Ο.Σ.Χ., αριθμός z χημικών μονάδων ανά κυψελίδα, παράμετροι κυψελίδων των φάσεων, δείκτες αξιοπιστίας R (%) και ποσοστά των φάσεων (% w/w).

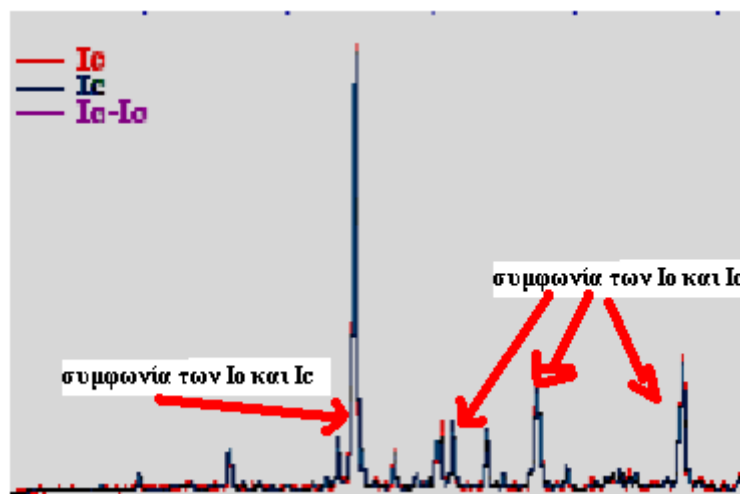
Chemical formula	Space group	z f.u./u.c	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	% (w/w)
1. Microwave oven 10 min. R-p=7.45%, R-wp=9.31%, R-exp=5.71%							
2. Electrical oven 48h. R-p=6.95%, R-wp=8.84%, R-exp=6.47%							
<b>BaPbO<sub>3</sub></b>	Pm3m	1	4.2655	4.2655	4.2655		69.47
			4.2686	4.2686	4.2686		70.43
<b>BaCuO<sub>2</sub></b>	Im3m	90	18.2866	18.2866	18.2866		13.60
			18.3086	18.3086	18.3086		9.50
<b>CuO</b>	C2/c	4	4.6784	3.4182	5.1275	99.66	6.89
			4.6854	3.4149	5.1291	99.40	8.86
<b>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub></b>	Immm	2	12.2267	3.7761	3.2580		10.04
				3.7787	3.2588		10.60
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	-	-	-	-	-	-	-
	P $\bar{3}$ m1	4	3.5864	3.5864	4.9342	-	0.61

## Βελτίωση των παραμέτρων των δομών

Η βεβτιστοποίηση (ή αλλιώς το **refinement**) των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας:

- 1) με μία μόνο φάση δηλ την κύρια φάση την **BaPbO<sub>3</sub>**,
- 2) με κύρια φάση την BaPbO<sub>3</sub>, προσθέτοντας στην BaPbO<sub>3</sub> και την δεύτερη φάση την **BaCuO<sub>2</sub>**
- 3) με κύρια φάση την BaPbO<sub>3</sub>, έχοντας ήδη προσθέσει την BaCuO<sub>2</sub> και **προσθέτοντας τώρα και την Τρίτη φάση δηλ την CuO**
- 4) με κύρια φάση την BaPbO<sub>3</sub>, έχοντας ήδη προσθέσει την BaCuO<sub>2</sub> και την CuO και **προσθέτοντας τώρα και την τέταρτη φάση δηλ την Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>**
- 5) με κύρια φάση την BaPbO<sub>3</sub>, έχοντας ήδη προσθέσει την BaCuO<sub>2</sub>, την CuO, την **Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>** και **προσθέτοντας τώρα και την Πέμπτη φάση δηλ την Ca(OH)<sub>2</sub>**.

Έτσι αντιλαμβανόμαστε πως η **βελτιστοποίηση (refinement)** ολοκληρώθηκε με την προσθήκη από όλες τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση. Να πούμε βέβαια ότι στα πρώτα στάδια του **refinement** χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός **ισοτροπικός παράγοντας θερμοκρασίας** και **μοναδιαίοι πληθυσμοί** για τα άτομα όλων των δειγμάτων.



**Σχήμα 5.20** Μέθοδος Rietveld και συμφωνία των αποτελεσμάτων της στο θεωρητικό  $I_{\theta}$  και πειραματικό μέρος  $I_c$ .

Στα επόμενα στάδια της **βελτιστοποίησης (refinement)** εισήχθηκαν στη διαδικασία του refinement οι πληθυσμοί κάποιων ατόμων, κρατώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες. Οι τελικές τιμές των **ατομικών πληθυσμών** βοήθησαν στον υπολογισμό του **σωστού χημικού τύπου των κρυσταλλικών φάσεων**.

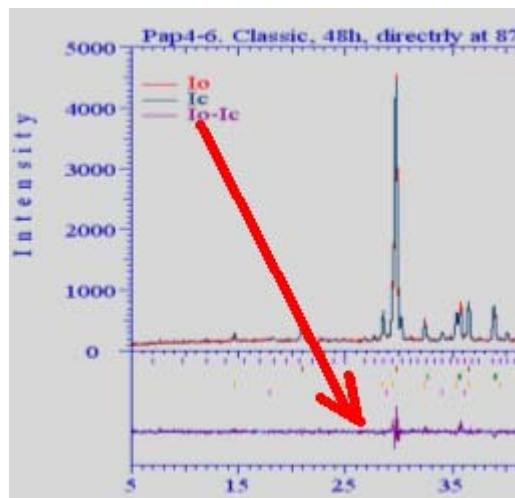
Ο **τελικός χημικός τύπος**, η **Ο.Σ.Χ.**, ο αριθμός **z** των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (**f.u/u.c.**) και οι **παράμετροι των κυψελίδων των πέντε κρυσταλλικών φάσεων** (**BaPbO<sub>3</sub>, BaCuO<sub>2</sub>, CuO, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>**) τα τελικά ποσοστά αυτών φάσεων στα δύο δείγματα, καθώς επίσης και οι τελικοί δείκτες αξιοπιστίας **R** δίνονται στον Πίνακα 1.

Στα σχήματα 5.20 και 5.21, δίνονται τα αποτελέσματα του **refinement** των δύο δειγμάτων, που προέκυψαν εφαρμόζοντας τη μέθοδο **Rietveld**.

Αυτό όμως που φαίνεται εκεί και γραφικά για τον χειριστή της μεθόδου, **Rietveld**, είναι η **εξαιρετική συμφωνία της θεωρητικής με την πειραματική τιμή των  $I_{\theta}$  και  $I_c$** , στα σχήματα 5.20 και 5.21.

Στα διαγράμματα αυτά τα  $I_{\theta}$  και  $I_c$  είναι συναρτήσεις της γωνίας  $2\theta$ , ενώ ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ του  $I_{\theta}$  και του  $I_c$ , δηλαδή του ολικού πειραματικού και του ολικού θεωρητικού προφίλ, παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα της διαφοράς  $I_{\theta}-I_c$ .

Στο σχήμα 5.21 αυτό ακριβώς φαίνεται πώς δηλ το μετατοπισμένο διάγραμμα της διαφοράς των  $I_{\theta}-I_c$ , δεν έχει διαταραχή ή καλύτερα αυτή είναι ελάχιστη έως μηδαμινή.



**Σχήμα 5.21** Μέθοδος Rietveld συμφωνίας μεταξύ του  $I_o$  και του  $I_c$ , δηλαδή του ολικού πειραματικού και του ολικού θεωρητικού προφίλ.

## Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματά μας είναι αρκετά εδώ και σχετίζονται πρώτα από όλα με την μέθοδο που χρησιμοποιήσαμε.

### A. Νέα μέθοδος ,φούρνος μικροκυμάτων (microwave oven)

Σημαντικότερη μέθοδος, νέα μη καταγεγραμμένη στον Ελλαδικό χώρο και ειδικά στους υπεραγωγούς έχει σημαντικότερα αποτελέσματα:

### Πλεονεκτήματα

- 1) **Απαιτεί χρόνο αντίδρασης 288 φορές μικρότερο** των συμβατικών και
- 2) **Περίπου 300 φορές περισσότερη οικονομία** σε κατανάλωση πχ ρεύματος για την θέρμανση από πλευράς εξόδων.
- 3) **Είναι απλούστερη σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους** που απαιτείται κάψα και ανάδευση κατά την διάρκεια της τοποθέτησης και κάθε φορά που ξαναμπαίνει μέσα στον φούρνο το δείγμα.
- 4) **Ταχύτατη παρασκευής** όσον αφορά τα πολλά δείγματα και μάλιστα μπορεί να πάρει και περισσότερα του ενός δείγματα ο μικροκυματικός φούρνος.
- 5) **Βιομηχανικής εφαρμογής μέθοδος** αφού εκεί το ζητούμενο ήταν πάντοτε ο χρυσός κανόνας εξόδων και υλικών, αφού στα έξοδα η μέθοδος είναι όντως οικονομικότερη.
- 6) **Ευκολότερη και απλούστερη** στο στήσιμό της σε ένα <<ελαφρύ>> εργαστήριο σε αντίθεση με τους βαρείς και ογκώδεις φούρνους των εργαστηρίων (classical oves).

### Μειονεκτήματα



Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι και αυτά σημαντικά με πιο σημαντικό το γεγονός:

- 1) της άγνοιας χειρισμού από κάθε εργαστηριακό ερευνητή
- 2) της άγνοιας του τρόπου θέρμανσης (εκ μέρους των εκπαιδευτικών)
- 3) της αντίληψης της θέρμανσης με τις κλασσικές μεθόδους
- 4) της αντίληψης ότι τα πάντα αλλάζουν και πρέπει να προσαρμοστούμε σε νέες ιδέες και μεθόδους αν θέλουμε οι ιδέες μας να μην γίνουν σκουριά

### **Χαρακτηρισμός της μεθόδου**

1) Ο χαρακτηρισμός των δύο τύπων παρασκευής των δειγμάτων και ο προσδιορισμός των φάσεων οδήγησαν συνολικά σε πέντε φάσεις και όχι στην μονοφασικότητα που θέλαμε να πετύχουμε. Παρά όλα αυτά μπορούμε να πούμε ότι καμμία από τις δύο μεθόδους δεν κατάφερε τον αρχικό στόχο παρασκευής μια μοναδικής κρυσταλλικής ένωσης με τις αρχικές αναλογίες.

2) Η ύπαρξη του  $\text{CuO}$  στο σύνολο των δειγμάτων σημαίνει πως το ποσοστό του στο αρχικό μίγμα είναι υπερβολικό ή ότι δεν βρήκε τρόπο να αντιδράσει όλο, είτε λόγω επιφανειών μεγάλων είτε από τον Από τον αριθμό των φάσεων συνάγεται το συμπέρασμα ότι η μέθοδος των μικροκυμάτων δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από εκείνα του συμβατικού.

3) Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου μικροκυμάτων θα εκτεθεί και η ταχύτητα παρασκευής. Οι τέσσερις φάσεις ( $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{BaPbO}_3$ ,  $\text{CuO}$  και  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ) είναι κοινές και στις δύο περιπτώσεις.

4) Η εμφάνιση της φάσης  $\text{Ca(OH)}_2$  στο δεύτερο δείγμα, σε πολύ χαμηλό ποσοστό, ερμηνεύεται ως ύπαρξη μικρού ποσοστού  $\text{CaO}$  στο δείγμα το οποίο στη συνέχεια απορρόφησε υγρασία από την ατμόσφαιρα και μετατράπηκε σε υδροξείδιο  $\text{Ca(OH)}_2$ .

5) Η ένωση  $\text{BaPbO}_3$  είναι η κύρια φάση και στις δύο περιπτώσεις, με ποσοστό περίπου ίσο, 69.47 % και 70.43 % αντίστοιχα.

6) Οι υπόλοιπες φάσεις παρουσιάζουν παραπλήσια ποσοστά στα δύο δείγματα με ελαφρές αυξομειώσεις.

## 5.12 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγωγίων ενώσεων του συστήματος $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ),

Για να παρασκευάσουμε τις ενώσεις με γενικό χημικό τύπο  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ), που παρουσιάζουν υπεραγωγικές ιδιότητες, ετοιμάστηκαν κατάλληλα μίγματα των ενώσεων των οξειδίων  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$ .

Αυτά τα οξείδια θερμάνθηκαν σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, στη θερμοκρασία των  $850^\circ\text{C}$ ,  $860^\circ\text{C}$  και  $870^\circ\text{C}$ , επί χρόνο  $t = 48\text{h}$  στην κάθε περίπτωση.

Η μελέτη της εξέλιξης των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων, συναρτήσεως της ποσότητας  $x$  του Ba, έγινε με ανάλυση των διαγραμμάτων XRD, που λήφθηκαν με ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ .

Η ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος 'PLOTPOW', ενώ ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAVIN' και τη βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF.

Η περαιτέρω κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο "Powder Profile Analysis (Rietveld)", με την οποία προσδιορίστηκαν οι ακριβείς δομές και η ποσοστιαία αναλογία των φάσεων στα δείγματα.

Με την ανάλυση αυτή προσδιορίστηκαν δύο κρυσταλλικές φάσεις :

- 1) η  $\text{Ba}_{0.17}\text{Sr}_{0.83}\text{CuO}_2$  και
- 2) η  $\text{BaCuO}_2$ , εκ των οποίων η πρώτη μειώνεται αυξανόμενου του  $x$ , από 98.6% σε 57.5% ενώ αντιστοίχως η δεύτερη αυξάνεται από 1.4% σε 42.5%.

Μελέτες με SEM έδειξαν ομογενοποίηση της μορφής των κόκκων των δειγμάτων από το πρώτο προς το τελευταίο αντίστοιχα.

Πρέπει να πούμε ότι τα υλικά όπως το  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ , παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω της υπεραγωγιμότητάς τους σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ( $T_c=110^\circ\text{K}$ ) [5.78].

Επίσης στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η μελέτη της δομικής επίδρασης του στοιχείου Ba, που εισάγεται σε αντικατάσταση του Sr. Για τον λόγο αυτό εξετάστηκαν τα προϊόντα πέντε δειγμάτων, που είχαν αρχική χημική σύσταση του συστήματος  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ). Τα υλικά αυτά είναι οξείδια που παράγονται από μίγματα οξειδίων (ή αλάτων) των συστατικών τους στοιχείων Ba, Sr, Cu, με θέρμανση στον αέρα, σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες (πάνω από  $850^\circ\text{C}$ ).

### Σύνθεση-Χαρακτηρισμός

Τα αρχικά υλικά, για την προετοιμασία των πέντε δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν τα μίγματα των οξειδίων:  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$  με αναλογίες που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ , Πίνακας 1). Τα πέντε δείγματα (1,2,3,4,5) θερμάνθηκαν για 48 ώρες στον αέρα, στη θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$  σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο:



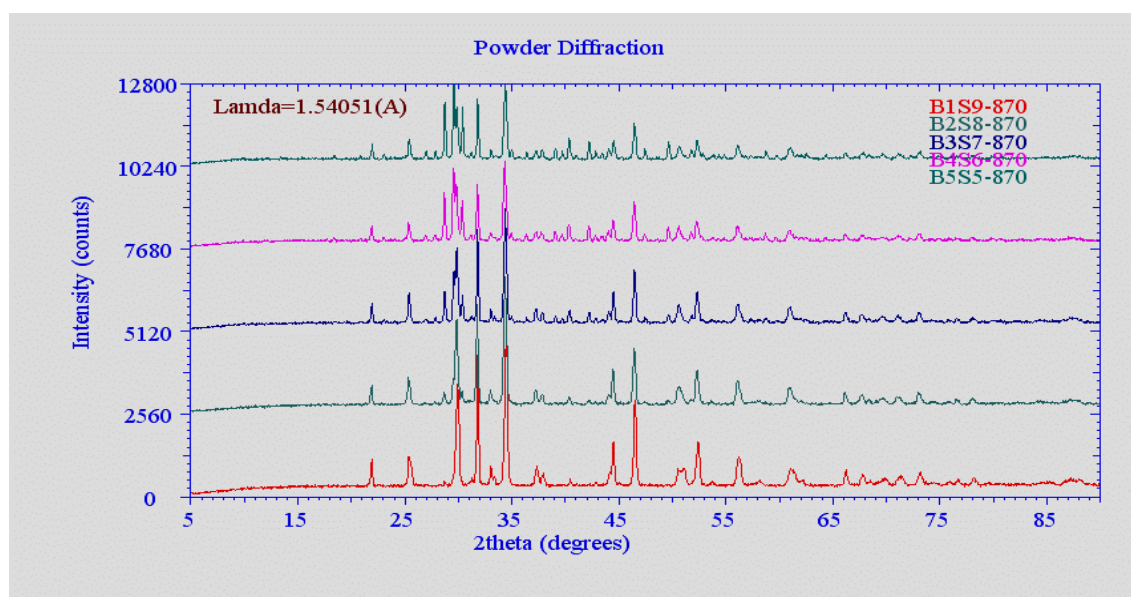
όπου ( $x=0.0, 0.1, \dots, 1.0$ ) και κατόπιν ψύχθηκαν βαθμιαία στη θερμοκρασία δωματίου.

Τα δείγματα για την ομογενοποίησή τους και την καλύτερη κρυστάλλωση θερμάνθηκαν εκ νέου σε θερμοκρασία 860°C και 870° C για 48 ώρες, σε κάθε περίπτωση, και τελικά ψύχθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου.

Τα τελικά προϊόντα ήταν μαύρου χρώματος, πορώδους υφής εκτός από το πρώτο ψήσιμο που αυτό ίσχυε στο 80% περίπου. Τα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν μετρήθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ γεωμετρίας **Bragg-Brentano (θ-2θ)** και ακτινοβολία CuKα, στην περιοχή από 5° έως 90°

**Πίνακας 1.** Αναλογίες συστατικών.

Δείγμα	Ποσότητα x	BaO	SrCO <sub>3</sub>	CuO
1	0.1	0.1	0.9	1
2	0.2	0.2	0.8	1
3	0.3	0.3	0.7	1
4	0.4	0.4	0.6	1
5	0.5	0.5	0.5	1



**Σχήμα 5.22** XRD διαγράμματα στους 870° C, των πέντε δειγμάτων σκόνης με ακτινοβολία CuKα.

Τα διαγράμματα **XRD** στο **Σχήμα 5.22**, σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα **PLOTPOW** [5.46]. Κάθε ένα από τα δείγματα χαρακτηρίστηκε με το πρόγραμμα **EVAWIN** [5.47], το οποίο χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων **PDF2** [5.7]. Στο **Σχήμα 5.22** παρατηρούμε την ύπαρξη δύο φάσεων: **A= Ba<sub>0.17</sub>Sr<sub>0.83</sub>CuO<sub>2</sub>** [5.78] και **B= BaCuO<sub>2</sub>** [5.79], κοινών σε όλα τα δείγματα. Επίσης παρατηρούμε τη συνεχή μείωση της φάσης A, καθώς αυξάνεται η τιμή της ποσότητας x του Ba στα δείγματα, και αντιστοίχως αύξηση της B με την αύξηση του x. Ο προσδιορισμός των φάσεων αυτών έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος **EVAWIN** [5.47]

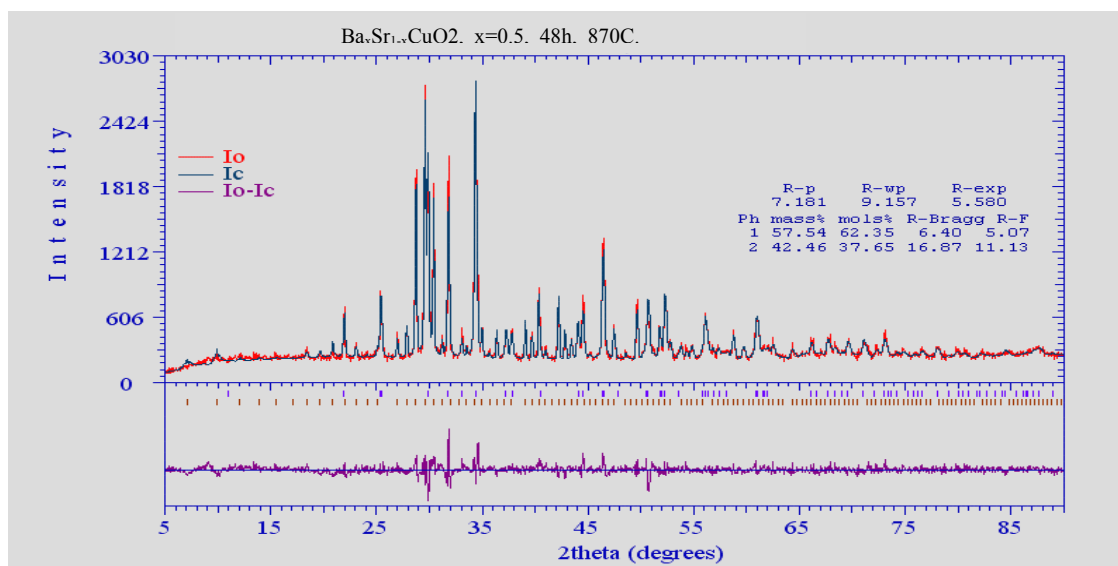
## Προσδιορισμός των παραμέτρων των δομών

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ των διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο **Rietveld [5.30]**. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετροι κυψελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων **ICSD [5.31]**.

## Βελτίωση των παραμέτρων των δομών

Το **refinement** των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα **DBWSWIN [5.65]**, το οποίο είναι μια βελτιωμένη έκδοση σε windows του προγράμματος **DBWS9411 [5.66]**.

Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld, αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων **DBWSPLOT [5.46]** και ένα πρόγραμμα υπολογισμού μήκους δεσμών και γωνίας δεσμών **BONDLA [5.67]**, για την εύκολη αποτίμηση των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 5.23 Αποτελέσματα της ανάλυσης διαγράμματος με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 5

Η βελτιστοποίηση (ή αλλιώς το **refinement**) των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας:

- 1) με μία μόνο φάση δηλ την κύρια φάση την **Ba<sub>0.17</sub>Sr<sub>0.83</sub>CuO<sub>2</sub>**.
- 2) με κύρια φάση την **Ba<sub>0.17</sub>Sr<sub>0.83</sub>CuO<sub>2</sub>**, προσθέτοντας και την δεύτερη φάση την **BaCuO<sub>2</sub>**.

Έτσι αντιλαμβανόμαστε πως η **βελτιστοποίηση (refinement)** ολοκληρώθηκε με την προσθήκη από όλες τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

Να πούμε βέβαια ότι στα πρώτα στάδια του **refinement** χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός **ισοτροπικός παράγοντας θερμοκρασίας** και **μοναδιαίοι πληθυσμοί** για τα άτομα όλων των δειγμάτων.

Στα επόμενα στάδια εισήχθηκε στη διαδικασία του refinement:

3) ο πληθυσμός του Sr, ενώ κρατήθηκαν σταθεροί οι υπόλοιποι παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστών χημικών τύπων, που κατέληξαν στους τύπους  $\text{Ba}_{0.17}\text{Sr}_{0.83}\text{CuO}_2$  και  $\text{BaCuO}_2$ .

Στον Πίνακα 2, δίνονται:

- 1) Ο τελικός χημικός τύπος,
- 2) η Ο.Σ.Χ.,
- 3) ο αριθμός z των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (f.u/u.c.) και
- 4) οι παράμετροι των κυψελίδων των τεσσάρων κρυσταλλικών φάσεων

Στον Πίνακα 3 δίνονται:

- 1) Οι τελικές τιμές των ποσοστιαίων αναλογιών των φάσεων στα διάφορα δείγματα, καθώς επίσης και
- 2) οι τελικοί παράγοντες αξιοπιστίας R.

Στο Σχήμα 2 δίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του δείγματος 5 (όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο Rietveld), όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $I_\theta$  και  $I_c$  ως συναρτήσεις της γωνίας  $2\theta$ .

Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ  $I_\theta$  και  $I_c$  παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_\theta - I_c$ . Επίσης, στην ίδια εικόνα δίνεται αναλυτικά το διάγραμμα των συνιστωσών φάσεων.

**Πίνακας 2 Χημικός τύπος, ομάδα συμμετρίας χώρου, αριθμός z των χημικών μονάδων /κυψελίδα και παράμετροι κυψελίδων των φάσεων μετά την ανάλυση Rietveld για τα πέντε δείγματα.**

Φάση	Χημικός τύπος	Ο.Σ.Χ.	z	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
A	$\text{Ba}_{0.17}\text{Sr}_{0.83}\text{CuO}_2$	Cmcm	4	3.6117	16.3521	3.9235	90	90	90
				3.6061	16.3488	3.9235			
				3.6133	16.3575	3.9235			
				3.6134	16.3523	3.9235			
				3.6117	16.3521	3.9235			
B	$\text{BaCuO}_2$	Im3m	90	18.2216	18.2216	18.2216	90	90	90
				18.2354	18.2354	18.2354			
				18.2444	18.2444	18.2444			
				18.2388	18.2388	18.2388			
				18.2379	18.2379	18.2379			

**Πίνακας 3. Παράγοντες αξιοπιστίας (R%) και ποσοστά (%w/w) των φάσεων όπως προέκυψαν από τη μέθοδο Rietveld για το  $Ba_xSr_{1-x}CuO_2$  με  $x=0.1, \dots, 0.5$ , σε  $T=870^\circ C$ .**

Sample Δείγμα	x	$Ba_xSr_{1-x}CuO_2$	$BaCuO_2$	Rp%	Rpw%	Rexp%
<b>B1S9</b>	0.1	98.58	1.42	7.57	10.30	4.64
<b>B2S8</b>	0.2	89.99	10.12	6.17	8.25	4.97
<b>B3S7</b>	0.3	74.52	25.48	6.38	8.41	5.16
<b>B4S6</b>	0.4	57.32	42.18	6.84	8.84	5.42
<b>B5S5</b>	0.5	57.54	42.46	7.18	9.16	5.58

### Ανάλυση της δομής

Ο χαρακτηρισμός των πέντε δειγμάτων οδήγησε συνολικά στον προσδιορισμό δύο φάσεων, A και B, των  $A = Ba_{0.17}Sr_{0.83}CuO_2$  [5.78] και  $B = BaCuO_2$  [5.79], κοινών σε όλα τα δείγματα. Παρατηρούμε τη συνεχή μείωση της φάσης A, καθώς αυξάνεται η τιμή της ποσότητας x του Ba στα δείγματα, και αντιστοίχως αύξηση της B με την αύξηση του x.

### Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3 και στο Σχήμα 5.22 :

- 1) η πρώτη φάση  $Ba_{0.17}Sr_{0.83}CuO_2$  (A) μειώνεται συνεχώς ποσοστιαία, καθώς αυξάνεται η ποσότητα x του Ba, από 98.6% σε 57.5%,
- 2) ενώ η δεύτερη  $BaCuO_2$  (B) συνεχώς αυξάνεται από 1.4% σε 42.5%.

Όπως φαίνεται από τις φάσεις που προέκυψαν ο στόχος για την παρασκευή της ένωσης  $Ba_xSr_{1-x}CuO_2$ , επιτεύχθηκε σχεδόν ολοκληρωτικά με το δείγμα 1 ( $x=0.1$ ), ενώ απομακρύνεται καθώς αυξάνει το x.

Ακόμη, η ποσότητα x του Ba διατίθεται ανισομερώς για το σχηματισμό και των δύο ενώσεων, A και B.

Οι δομές των φάσεων, όπως προσδιορίστηκαν μετά από την βελτίωση των παραμέτρων, είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας, εμφανίζοντας ελαφρές αποκλίσεις από αυτές, και οι πιθανές αιτίες για το σφάλμα αυτό μπορεί να αναφέρονται στις μετρήσεις ή και σε τυχαία σφάλματα.

## 5.12 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$ ( $x = 0.1, \dots, 0.5$ )

Για να παρασκευάσουμε τις ενώσεις με γενικό χημικό τύπο  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ), που παρουσιάζουν υπεραγώγιμες ιδιότητες, ετοιμάστηκαν κατάλληλα μίγματα των ενώσεων των οξειδίων  $BaO$ ,  $CaCO_3$  και  $CuO$ .

Πέντε από αυτά τα οξείδια θερμάνθηκαν σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, στη θερμοκρασία των  $850^\circ C$ ,  $860^\circ C$  και  $870^\circ C$ , για χρόνο  $t = 48h$  στην κάθε περίπτωση.

Η εξέλιξη των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων, συναρτήσεως της ποσότητας  $x$  του  $Ba$ , μελετήθηκε με ανάλυση των διαγραμμάτων XRD, που λήφθηκαν με ακτινοβολία  $CuK\alpha$ . Το ένα τμήμα της ανάλυσης των διαγραμμάτων περίθλασης έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος 'PLOTPOW', ενώ ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAVIN' και με την βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο "Powder Profile Analysis (Rietveld)", με την οποία προσδιορίστηκαν οι ακριβείς δομές και η ποσοστιαία αναλογία των φάσεων στα δείγματα.

Με την ανάλυση αυτή προσδιορίστηκαν τέσσερες κρυσταλλικές φάσεις : A,B,C,D δηλ. οι  $BaCuO_2$ ,  $Ca_2CuO_3$ ,  $CuO$  και  $CaO$ , εκ των οποίων η πρώτη αυξάνει με το  $x$ , ενώ οι τρεις υπόλοιπες μειώνονται και μάλιστα η τελευταία εξ αυτών σχεδόν μηδενίζεται για  $x=0.5$ .

Μετρήσεις SEM για τα δείγματα αυτά έδειξαν ότι οι κόκκοι σε υψηλή θερμοκρασία είναι μεγαλύτεροι.

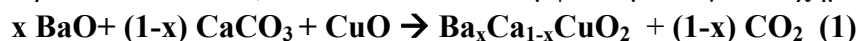
Το  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$  παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της υπεραγωγιμότητάς του σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες με κρίσιμη θερμοκρασία:  $T_c=110K$  [5.80]. Η δομική επίδραση του  $Ba$  που εισάγεται σε αντικατάσταση του  $Sr$  θα εξεταστεί.:

Έτσι τα πέντε δείγματα που παρασκευάσαμε με αρχική σύσταση  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ) εξετάζεται επίσης και για τον σκοπό αυτό (δομικής επίδρασης του  $Ba$ ).

Τα υλικά των οξειδίων είναι τα προϊόντα που παράγονται από μίγματα οξειδίων (ή αλάτων) των συστατικών τους στοιχείων  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Cu$ , με θέρμανση στον αέρα, σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες (πάνω από  $850^\circ C$ ).

### Σύνθεση-Χαρακτηρισμός

Αρχικά υλικά, για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν, μίγματα των οξειδίων:  $BaO$ ,  $CaCO_3$  και  $CuO$  με αναλογίες που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ , Πίνακας 1). Τα πέντε δείγματα (1,2,3,4,5) θερμάνθηκαν για 48 ώρες στον αέρα, στη θερμοκρασία των  $850^\circ C$ ,  $860^\circ C$  και  $870^\circ C$  σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο:



όπου ( $x=0.1 \dots 0.5$ ) και κατόπιν ψύχθηκαν βαθμιαία στη θερμοκρασία δωματίου.

Τα δείγματα αυτά για την ομογενοποίησή τους και την καλύτερη κρυστάλλωση θερμάνθηκαν εκ νέου σε θερμοκρασία  $860^\circ C$  και  $870^\circ C$  για 48 ώρες, σε κάθε περίπτωση και τελικά ψύχθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου.

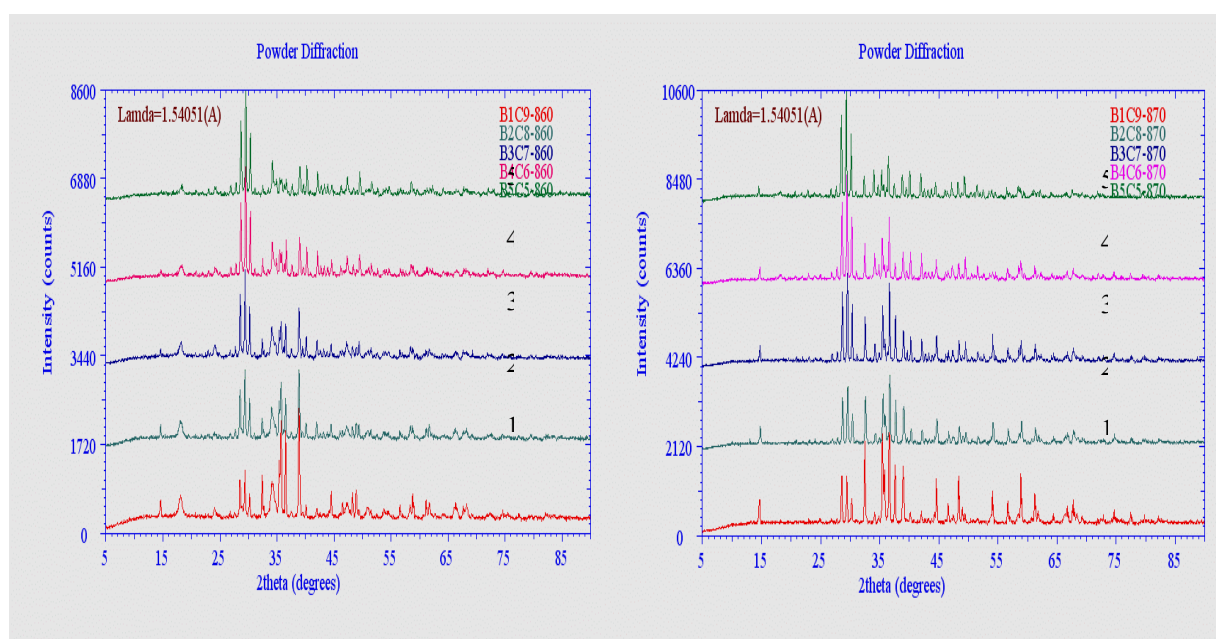
Τα τελικά προϊόντα ήταν μαύρου χρώματος με πορώδη υφή. Τα δείγματα αφού κονιοποιήθηκαν μετρήθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο ακτίνων X γεωμετρίας **Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ )** και ακτινοβολία  **$CuK\alpha$** , στην περιοχή από  $5^\circ$  έως  $90^\circ$ .

Τα διαγράμματα **XRD** (Σχ.5.22) σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα **PLOTPOW** [5.46]. Κάθε ένα από τα δείγματα

**Πίνακας 1.** Αναλογίες συστατικών.

Δείγμα	Ποσότητα x	BaO	CaCO <sub>3</sub>	CuO
1	0.1	0.1	0.9	1
2	0.2	0.2	0.8	1
3	0.3	0.3	0.7	1
4	0.4	0.4	0.6	1
5	0.5	0.5	0.5	1

χαρακτηρίστηκε με το πρόγραμμα **EVAWIN**, το οποίο χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων **PDF2**[5.7]. Στα σχήματα 1 παρατηρούμε την ύπαρξη τεσσάρων φάσεων: **A= BaCuO<sub>2</sub>** [5.81], **B=Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>** [5.82], **C=CuO** [5.83] και **D=CaO** [5.84] σε όλα τα δείγματα. Επίσης παρατηρούμε τη συνεχή αύξηση της φάσης A, καθώς αυξάνεται η τιμή της ποσότητας x του Ba στα δείγματα, και μείωση των άλλων τριών και μάλιστα της τελευταίας μέχρι μηδενισμού της. Ο προσδιορισμός των φάσεων αυτών έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος **EVAWIN** [5.47].



**Σχήμα 5.24** XRD διαγράμματα (860° C και 870° C) των πέντε δειγμάτων σκόνης με ακτινοβολία CuKα.

### Προσδιορισμός των φάσεων

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ των διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο Rietveld. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετροι κυψελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων **ICSD** [5.31].

### Refinement -Βελτιστοποίηση

Το **Refinement** των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα **DBWSWIN** [5.65]. Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld, αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων, το **DBWSPLOT** [5.46] και ένα πρόγραμμα υπολογισμού μήκους δεσμών και γωνίας δεσμών το



**BONDLA [5.67]**, για την εύκολη αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

Η βεβτιστοποίηση των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας:

- 1) με μία μόνο φάση δηλ την κύρια φάση την  $BaCuO_2$ .
- 2) με κύρια φάση την  $BaCuO_2$ , προσθέτοντας και την **δεύτερη φάση** την  $Ca_2CuO_3$
- 3) με κύρια φάση την  $BaCuO_2$ , έχοντας ήδη προσθέσει την  $Ca_2CuO_3$  και **προσθέτοντας τώρα και την τρίτη φάση δηλ την  $CuO$ .**
- 4) με κύρια φάση την  $BaCuO_2$ , έχοντας ήδη προσθέσει την  $Ca_2CuO_3$  και την  $CuO$  και προσθέτοντας τώρα και την **τέταρτη φάση δηλ την  $CaO$ .**

Αντιλαμβανόμαστε πως η **βελτιστοποίηση (refinement)** ολοκληρώθηκε με την προσθήκη από όλες τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

Στα πρώτα στάδια του **refinement** χρησιμοποιήθηκε γενικός *ισοτροπικός παράγοντας θερμοκρασίας*, και επιπλέον *μοναδιαίοι πληθυσμοί* για τα άτομα όλων των δειγμάτων, και έτσι η **βελτιστοποίηση (refinement)** ολοκληρώθηκε με την προσθήκη από όλες τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

Στα επόμενα στάδια εισήχθηκε στη διαδικασία του refinement:

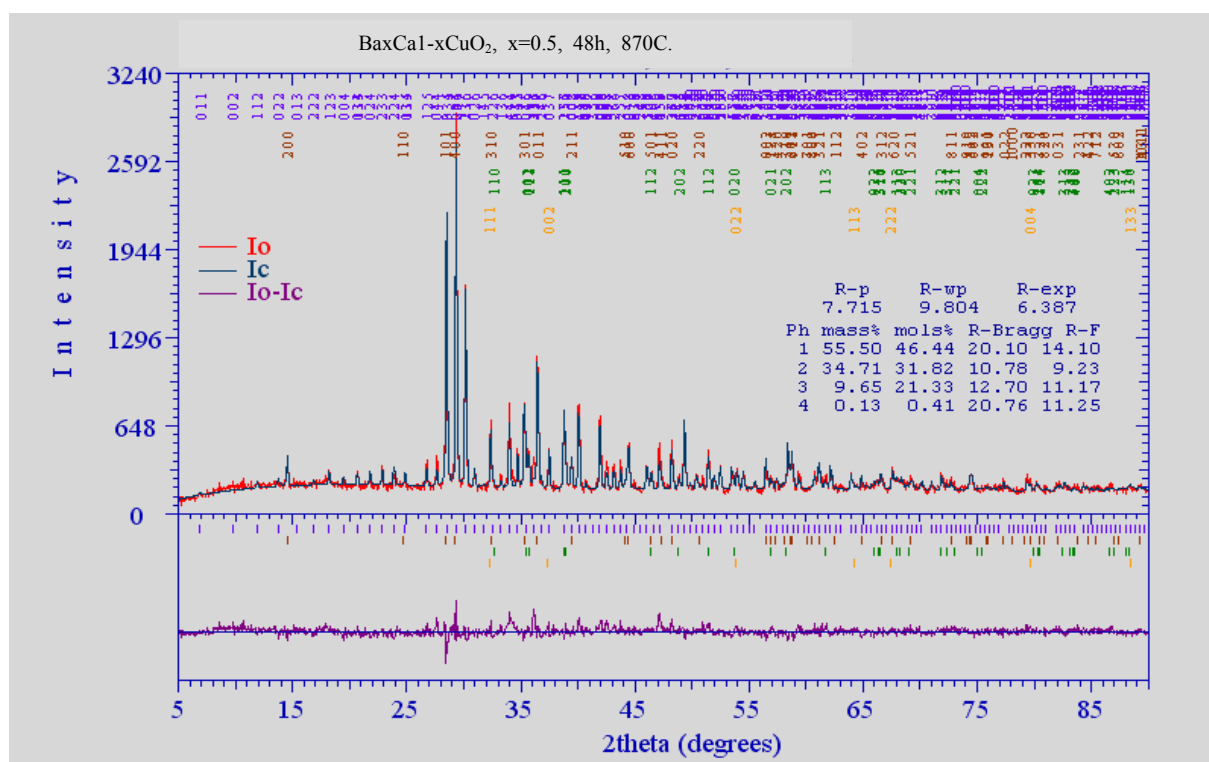
**1) ο πληθυσμός του Ba**, ενώ κρατήθηκαν σταθεροί οι υπόλοιποι παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστών χημικών τύπων, που κατέληξαν στους τύπους  $BaCuO_2$  και  $Ca_2CuO_3$ , όμοια εισάγεται ο πληθυσμός του Cu, του Ca και του O.

Το refinement των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας με τη φάση  $BaCuO_2$ , και ολοκληρώθηκε με τις υπόλοιπες φάσεις,  $Ca_2CuO_3$ ,  $CuO$  και  $CaO$ , προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

Στα πρώτα στάδια (του refinement) χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός *ισοτροπικός παράγοντας θερμοκρασίας* και *μοναδιαίοι πληθυσμοί* για τα άτομα όλων των δειγμάτων, ενώ στα επόμενα στάδια εισήχθηκαν στη διαδικασία του refinement οι πληθυσμοί ατόμων, κρατώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστού χημικού τύπου των κρυσταλλικών φάσεων και ο τελικός χημικός τύπος, η *O.S.X.*, ο αριθμός *z* των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (f.u/u.c.) και οι μέσες παράμετροι των κυψελίδων των τεσσάρων κρυσταλλικών φάσεων δίνονται στον **Πίνακα 3**. Τα τελικά ποσοστά αυτών των φάσεων στα διάφορα δείγματα, καθώς επίσης και οι τελικοί παράγοντες αξιοπιστίας *R* δίνονται στον **Πίνακα 3**. Στο **Σχήμα 2** δίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του δείγματος **5**, όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο Rietveld, όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $I_o$ ,  $I_c$ , και  $I_o-I_c$ , ως συναρτήσεις της γωνίας  $2\theta$ .

**Πίνακας 2** Χημικός τύπος, ομάδα συμμετρίας χώρου, αριθμός z των χημικών μονάδων /κυψελίδα και οι μέσες παράμετροι κυψελίδων των φάσεων μετά την ανάλυση κατά Rietveld για τα πέντε δείγματα.

Φάση	Χημικός τύπος	Ο.Σ.Χ	z	A	b	c	α	β	γ
A	<b>BaCuO<sub>2</sub></b>	<b>Im3m</b>	<b>90</b>	<b>18.3138</b>	<b>18.3138</b>	<b>18.3138</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>90</b>
B	<b>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub></b>	<b>Immm</b>	<b>2</b>	<b>12.2439</b>	<b>3.7788</b>	<b>3.2597</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>90</b>
C	<b>CuO</b>	<b>C2/c</b>	<b>4</b>	<b>4.6957</b>	<b>3.4169</b>	<b>5.1349</b>	<b>90</b>	<b>99.36</b>	<b>90</b>
D	<b>CaO</b>	<b>Fm3m</b>	<b>4</b>	<b>4.88137</b>	<b>4.8137</b>	<b>4.8137</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>90</b>



*Σχήμα 5.25.* Αποτελέσματα της ανάλυσης διαγράμματος με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 5 (x=0.5).

Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ I<sub>o</sub> και I<sub>c</sub> παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών I<sub>o</sub>-I<sub>c</sub>. Επίσης, στην ίδια εικόνα δίνεται αναλυτικά το διάγραμμα των συνιστωσών φάσεων.

## Συμπεράσματα

Ο χαρακτηρισμός των έξι δειγμάτων οδήγησε συνολικά στον προσδιορισμό τεσσάρων φάσεων (A,B,C,D) που είναι κοινές για όλα τα δείγματα:

**A=BaCuO<sub>2</sub>**

**B=Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>**

**C=CuO**

**D=CaO**

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2 και 3, πέραν του πρώτου, η τελευταία φάση εμφανίζεται

μόνον στο δείγμα 1 ( $x=0.0$ ). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3 και στο Σχήμα 5.25, το ποσοστό της πρώτης φάσης (A) αυξάνεται συνεχώς, καθώς αυξάνεται η τιμή του Ba, από 11.3% σε 55.5%, ενώ οι άλλες τρεις συνεχώς μειώνονται, η B 55.5% - 34.7%, η C 19.5% - 9.6% και η D 13.7% - 0.1%.

Όπως φαίνεται από το σύνολο των φάσεων που προέκυψαν δεν κατορθώθηκε να παρασκευαστεί η ένωση  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$ , που ήταν ο αρχικός μας στόχος, αλλά να μεθοδευτεί η σύνθεσή του σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο.

Επίσης, όλη η ποσότητα  $x$  του Ba διατίθεται στο σχηματισμό της ένωσης A, ενώ το ποσοστό του CuO φαίνεται ότι είναι σε περίσσεια (μειούμενη βέβαια) για αυτό και υπάρχει σε όλα τα δείγματα.

Το Ca μετέχει μεν σε δύο ενώσεις  $Ca_2CuO_3$  και CaO και μόνο για  $x=0.5$  φαίνεται πως η CaO εξαφανίζεται.

Τέλος, οι δομές των φάσεων, όπως προσδιορίστηκαν μετά από την βελτίωση των παραμέτρων, είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας, με κάποιες μικρές αποκλίσεις από αυτές.

**Πίνακας 3 Παράγοντες αξιοπιστίας R (%) και ποσοστά των φάσεων (% w/w), όπως προέκυψαν από την μέθοδο Rietveld για το  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$ , με  $x=0.1, \dots, 0.5$ , σε  $T=870^\circ C$ .**

Sample Δείγμα	x	BaCuO <sub>2</sub> A	Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> B	CuO C	CaO D	Rp	Rpw	Rexp
B1C9	0.1	11.27	55.54	19.50	13.69	5.69	7.28	5.12
B2C8	0.2	21.00	45.40	17.84	15.76	5.74	7.34	5.81
B3C7	0.3	38.02	37.22	12.85	11.91	6.71	8.49	5.97
B4C6	0.4	44.95	44.80	9.22	1.03	7.46	9.66	6.11
B5C5	0.5	55.50	34.71	9.65	0.13	7.71	9.80	6.39

### 5.13 Επίδραση του Mg στις υπεραγώγιμες ενώσεις του τύπου $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ( $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ )

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση του Mg σε μια σειρά πέντε δειγμάτων που αντιστοιχούσαν στον αρχικό χημικό τύπο  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (όπου  $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ ). Τα υλικά αυτά είναι οξειδία που παράγονται από μίγματα οξειδίων (ή αλάτων) των συστατικών τους στοιχείων Bi, R, Sr, Ca, Cu, (R=rare earth), με θέρμανση στον αέρα, σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες (περίπου  $850-860^\circ\text{C}$ ) και παρουσιάζουν ενδιαφέρον, λόγω της πιθανής υπεραγωγιμότητάς τους σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες [τύπος (Bi,Pr)-2223 υπεραγωγών]. Σημειωτέον ότι ανάλογα υλικά με παρόμοιους χημικούς τύπους [(Bi,Pr)-1212, Bi-2212 κτλ.], είναι υπεραγωγοί υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας ( $T_c$ ), η οποία φθάνει για παράδειγμα στα 94K για το  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Hg}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Cu}_2\text{O}_{6.6}$  [1] και το  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.3}\text{Ce}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  [2].

Για να μελετηθεί η επίδραση του Mg στις υπεραγώγιμες ενώσεις του γενικού τύπου  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  παρασκευάστηκε μια σειρά πολυκρυσταλλικών δειγμάτων με  $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ .

Τα δείγματα αυτά προέκυψαν με θέρμανση των κατάλληλων μειγμάτων των οξειδίων  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, στη θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$  επί χρόνο  $t=2d$  (ημέρες)  $=2 \times 24h=48h$ .

Ο χαρακτηρισμός και η παρακολούθηση της εξέλιξης των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα, συναρτήσε της αναλογίας **Bi, Pr** έγινε με ανάλυση των XRD διαγραμμάτων.

Τα διαγράμματα σκόνης εμφάνισαν κρυσταλλικές φάσεις με **κυρίαρχη την Bi-2212 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ )**. Στη συνέχεια προστέθηκε MgO σε ποσοστό 10%. Κατόπιν τα δείγματα επαναθερμάνθηκαν στους  $850^\circ\text{C}$ . Ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με το πρόγραμμα EVAWIN και τη βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF, ενώ η μελέτη των διαγραμμάτων με τη βοήθεια του προγράμματος PLOTPOW. Η αρχικά εμφανιζόμενη υπεραγώγιμη φάση παρουσιάζει υπεραγωγιμότητα γύρω στους 91-92K. Περαιτέρω κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο "Powder Profile Analysis (Rietveld) με την οποία προσδιορίστηκαν οι ακριβείς δομές και τα ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων.

#### Σύνθεση-Χαρακτηρισμός

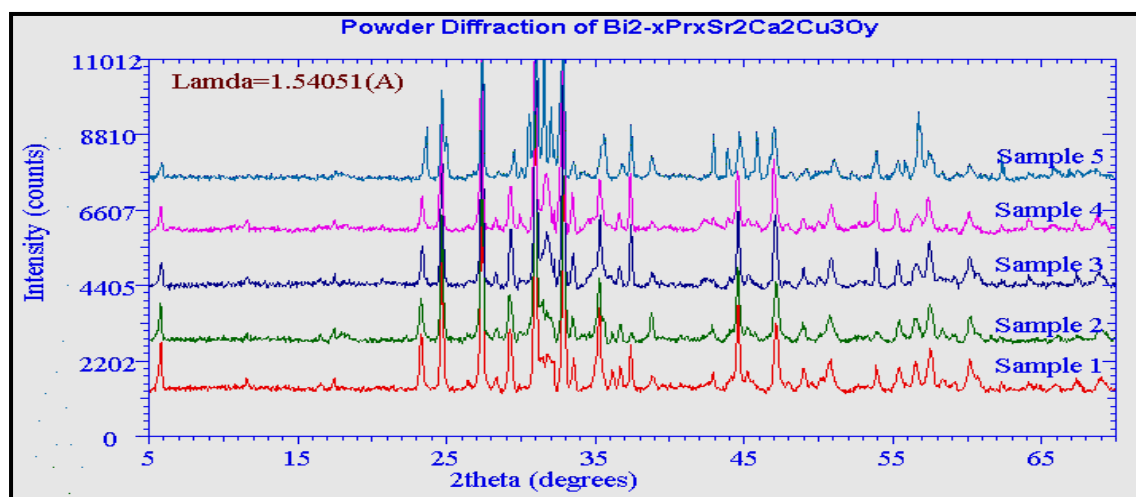
Σαν αρχικά υλικά, για την προετοιμασία των πέντε δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν, μίγματα  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{CuO}$  με αναλογίες που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  όπου  $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$  (πίνακας 1). Τα πέντε δείγματα (1,2,3,4,5) θερμάνθηκαν για 48 ώρες στον αέρα, στη θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$  και κατόπιν ψύχτηκαν βαθμιαία στη θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα για την ομογενοποίησή τους θερμάνθηκαν εκ νέου σε θερμοκρασία  $850^\circ\text{C}$ , επίσης για 48 ώρες, και τελικά ψύχτηκαν στη θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστέθηκε σε αυτά ποσότητα MgO ίση με το 10% του κάθε δείγματος. Τα νέα μίγματα θερμάνθηκαν πάλι στους  $850^\circ\text{C}$ . Τα τελικά προϊόντα ήταν μαύρου χρώματος με πορώδη υφή, τα οποία αφού κονιοποιήθηκαν μετρήθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο ακτίνων X γεωμετρίας Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ) και ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ , στην περιοχή από  $5^\circ$  έως

100°.

**Πίνακας 1.** Ποσοστά των αρχικών συστατικών των πέντε δειγμάτων που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Sample	Quantity x	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CuO}$
1	0.6	0.70	0.30	2	2	3
2	0.7	0.65	0.35	2	2	3
3	0.8	0.60	0.40	2	2	3
4	0.9	0.55	0.45	2	2	3
5	1.0	0.50	0.50	2	2	3

Τα διαγράμματα XRD (Σχ.1) σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα PLOTPOW [3]. Κάθε ένα από τα δείγματα χαρακτηρίστηκε με το πρόγραμμα EVAWIN [4], το οποίο χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων PDF2 [5]. Στο σχήμα 1 εκ πρώτης όψεως φαίνεται να κυριαρχεί κάποια κρυσταλλική φάση. Πράγματι η φάση αυτή ταυτοποιήθηκε με την υπεραγώγιμη φάση  $\text{A}=\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [6]. Οι εντάσεις των ανακλάσεων αυτής παρουσιάζουν μια σταδιακή μείωση, καθώς αυξάνει η ποσότητα x του Pr. Η μείωση αυτή φαίνεται εύκολα στην περιοχή  $5.3-6.1^\circ$ . Στη συνέχεια και σταδιακά ταυτοποιήθηκαν για όλα τα δείγματα άλλες επτά φάσεις, οι  $\text{B}=\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.864}$  [7],  $\text{C}=(\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{O}$  [8],  $\text{D}=\text{CaO}$  [9],  $\text{E}=\text{CaGa}_4\text{O}_7$  [10],  $\text{F}=\text{CuO}$  [11],  $\text{G}=\text{Cu}_2\text{O}$  [12] και  $\text{H}=\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.3}\text{Ce}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  [13]. Εξ αυτών οι πέντε πρώτες εμφανίζονται από κοινού σε όλα τα δείγματα, ενώ η τελευταία μόνο στο τελευταίο δείγμα. Οι υπόλοιπες δύο (F, G) εμφανίζουν ελλειπή και χαμηλής έντασης παρουσία.



**Σχήμα 5.26** XRD διαγράμματα Bragg-Brentano των πέντε δειγμάτων σκόνης με ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha$ .

### Προσδιορισμός και Βελτίωση των παραμέτρων των δομών

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο Rietveld [14]. Οι αρχικές

τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετροι κυψελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων ICSD [15]. Το refinement των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα DBWSWIN [16], το οποίο είναι μια βελτιωμένη έκδοση σε windows του προγράμματος DBWS9411 [17]. Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld [14], αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων (DBWSPLOT) και ένα πρόγραμμα υπολογισμού μήκους δεσμών και γωνίας δεσμών (BONDLA), για την εύκολη αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

Το refinement των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας με την φάση A, και ολοκληρώθηκε με τις υπόλοιπες φάσεις, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση. Στα πρώτα στάδια του refinement χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός ιστροπικός παράγοντας θερμοκρασίας και μοναδιαίοι πληθυσμοί για τα άτομα όλων των δειγμάτων.

**Πίνακας 2.** Χημικός τύπος, ομάδα συμμετρίας χώρου, αριθμός z των χημικών μονάδων /κυψελίδα και οι παράμετροι κυψελίδων των οκτώ φάσεων μετά την ανάλυση κατά Rietveld για τα πέντε δείγματα.

Phase	Chemical formula	O.Σ.X.	z	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
A	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Amaa	4	5.4695	5.4623	30.2883	90	90	90
B	$\text{Pr}_2\text{CuO}_{3.864}$	I4/mmm	2	3.9578	5.9578	12.2126	90	90	90
C	$(\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{O}$	Fm3m	4	4.2132	4.2132	4.2132	90	90	90
D	CaO	Fm3m	4	4.8114	4.8114	4.8114	90	90	90
E	$\text{SrPr}_4\text{O}_7$	C2/c	4	12.9445	9.0854	5.8112	90	104.69	90
F	CuO	C2/c	4	4.6909	3.4158	5.1223	90	99.44	90
G	$\text{G}=\text{Cu}_2\text{O}$	Pn3m	2	4.3009	4.3009	4.3009	90	90	90
H	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_1$	Cmma	2	5.5017	5.4996	17.8376	90	90	90

Στα επόμενα στάδια εισήχθησαν στη διαδικασία του refinement οι πληθυσμοί κάποιων ατόμων, κρατώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστού χημικού τύπου των κρυσταλλικών φάσεων. Ο τελικός χημικός τύπος, η O.Σ.X., ο αριθμός z των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (f.u/u.c.) και οι μέσες παράμετροι των κυψελίδων των οκτώ κρυσταλλικών φάσεων (A,B,C,D,E,F,G,H) δίνονται στον πίνακα 2. Τα τελικά ποσοστά αυτών των φάσεων στα διάφορα δείγματα, καθώς επίσης και οι τελικοί παράγοντες αξιοπιστίας R δίνονται στον πίνακα 3.

Ενδεικτικά, από το σύνολο των αποτελεσμάτων δίνονται αυτά του δείγματος 5 (μετά τον προσδιορισμό με την μέθοδο Rietveld) στο σχήμα 2, όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $I_0$  και  $I_c$  ως συναρτήσεις της γωνίας  $2\theta$ . Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ  $I_0$  και  $I_c$  παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_0-I_c$ . Επίσης, στην ίδια εικόνα δίνεται αναλυτικά το διάγραμμα των συνιστωσών φάσεων.

**Πίνακας 3.** Παράγοντες αξιοπιστίας R (%) και ποσοστά των φάσεων (% w/w), όπως προέκυψαν από την μέθοδο Rietveld για το  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , με  $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ , σε  $T=850^\circ\text{C}$ , για 48 ώρες.

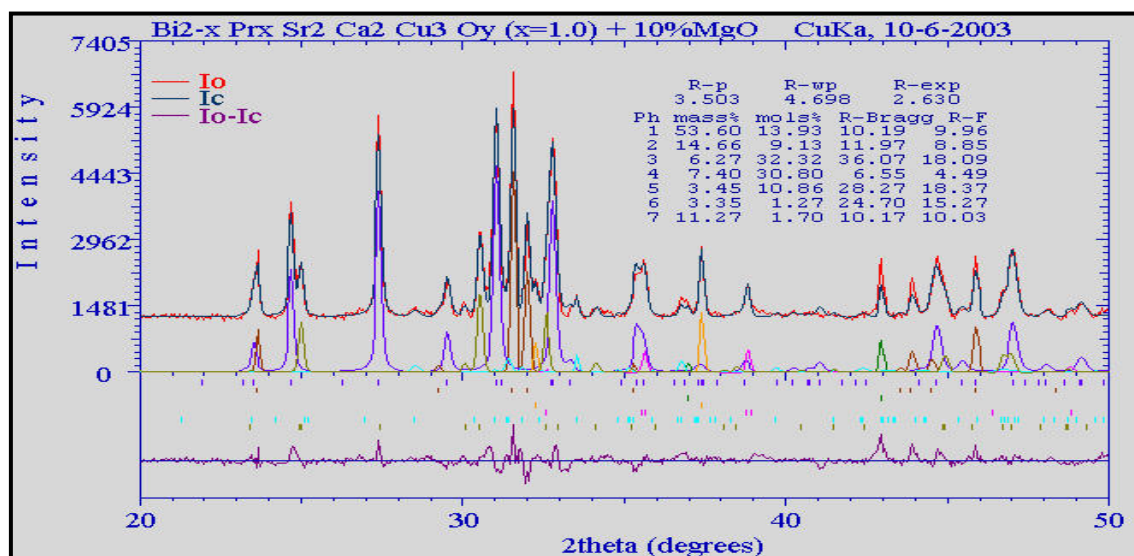
Sample	Quantity x	A	B	C	D	E	F	G	H	Rp	Rwp	Rexp
1	0.6	71.40	6.45	4.48	5.46	6.60	-	5.60	-	4.03	5.35	2.51
2	0.7	74.70	3.31	3.74	1.26	9.69	5.06	2.24	-	3.81	4.98	2.65
3	0.8	65.97	10.26	1.69	8.93	8.88	4.27	-	-	4.32	5.60	2.62
4	0.9	70.10	13.09	4.52	7.88	4.41	-	-	-	3.97	5.24	2.60
5	1.0	53.60	14.66	6.27	7.40	3.35	3.45	-	11.27	3.50	4.70	2.63

### Ανάλυση της δομής και συζήτηση

Ο χαρακτηρισμός των πέντε δειγμάτων οδήγησε συνολικά στον προσδιορισμό οκτώ φάσεων (A,B,C,D,E,F,G,H). Οι πέντε πρώτες φάσεις είναι κοινές για όλα τα δείγματα, ενώ η τελευταία εμφανίζεται μόνον στο δείγμα 5 ( $x=1.0$ ). Οι υπόλοιπες δύο (F, G) εμφανίζουν ελλιπή και φτωχή παρουσία. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3, η πρώτη φάση (A) είναι η κύρια φάση με ποσοστά μεταξύ του 53.60% και του 74.70% (w/w), με μια κατακόρυφη μείωση στην τελευταία φάση. Η ποσότητα x του Pr, που υπάρχει σε όλα τα δείγματα, κατανέμεται στις θέσεις Pr των φάσεων B, E και H.

Ένα μέρος του εισαχθέντος Mg υπάρχει στην φάση C, ενώ το υπόλοιπο κατανέμεται σε θέσεις Ca, όπου αυτό υπάρχει. Η παρουσία του CaO, CuO και  $\text{Cu}_2\text{O}$  στα τελικά δείγματα δείχνει ότι η ποσότητα του  $\text{CaCO}_3$  και CuO των αρχικών μιγμάτων είναι πλεονασματική.

Οι δομές των φάσεων, όπως προσδιορίστηκαν μετά από την βελτίωση των παραμέτρων, είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας, με κάποιες αποκλίσεις από αυτές. Εξ αυτών οι πέντε πρώτες εμφανίζονται από κοινού σε όλα τα δείγματα, ενώ η τελευταία μόνο στο τελευταίο δείγμα.



Σχήμα 5.27. Αποτελέσματα της ανάλυσης διαγράμματος με τη μέθοδο Rietveld για το δείγμα 5 ( $x=1.0$ ).

## 5.14 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$ ( $x = 0.1, \dots, 0.5$ )

Το  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$  παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της υπεραγωγιμότητάς του σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες με κρίσιμη θερμοκρασία:  $T_c=110K$  [5.80]. Η μελέτη της δομικής επίδρασης του Ba, που εισάγεται σε αντικατάσταση του Sr θα εξεταστεί.

Ετσι τα πέντε δείγματα που παρασκευάσαμε με αρχική σύσταση  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ) εξετάζεται επίσης και για τον σκοπό αυτό (δομικής επίδρασης του Ba).

Τα υλικά των οξειδίων είναι τα προϊόντα που παράγονται από μίγματα οξειδίων (ή αλάτων) των συστατικών τους στοιχείων Ba, Ca, Cu, με θέρμανση στον αέρα, σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες (πάνω από  $850^\circ C$ ).

Για να παρασκευάσουμε τις ενώσεις με γενικό χημικό τύπο  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ ), που παρουσιάζουν υπεραγώγιμες ιδιότητες, ετοιμάστηκαν κατάλληλα μίγματα των ενώσεων των οξειδίων **BaO, CaCO<sub>3</sub> και CuO**.

Πέντε από αυτά τα οξείδια θερμάνθηκαν σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, στη θερμοκρασία των  **$850^\circ C, 860^\circ C$  και  $870^\circ C$** , για χρόνο  **$t = 48h$**  στην κάθε περίπτωση.

Η εξέλιξη των κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων, συναρτήσει της ποσότητας x του Ba, μελετήθηκε με ανάλυση των διαγραμμάτων XRD, που λήφθηκαν με ακτινοβολία CuK $\alpha$ . Το ένα τμήμα της ανάλυσης των διαγραμμάτων περίθλασης έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος 'PLOTPOW', ενώ ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAVIN' και με την βοήθεια της βάσης δεδομένων PDF.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο "Powder Profile Analysis (Rietveld)", με την οποία προσδιορίστηκαν οι ακριβείς δομές και η ποσοστιαία αναλογία των φάσεων στα δείγματα.

Με την ανάλυση αυτή προσδιορίστηκαν τέσσερες κρυσταλλικές φάσεις : A,B,C,D δηλ. οι  $BaCuO_2, Ca_2CuO_3, CuO$  και  $CaO$ , εκ των οποίων η πρώτη αυξάνει με το x, ενώ οι τρεις υπόλοιπες μειώνονται και μάλιστα η τελευταία εξ αυτών σχεδόν μηδενίζεται για  $x=0.5$ .

Μετρήσεις SEM για τα δείγματα αυτά έδειξαν ότι οι κόκκοι σε υψηλή θερμοκρασία είναι μεγαλύτεροι.

### Σύνθεση-Χαρακτηρισμός

Αρχικά υλικά, για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν, μίγματα των οξειδίων: BaO, CaCO<sub>3</sub> και CuO με αναλογίες που αντιστοιχούν στο γενικό χημικό τύπο  $Ba_xCa_{1-x}CuO_2$  ( $x=0.1, \dots, 0.5$ , Πίνακας 1). Τα πέντε δείγματα (1,2,3,4,5) θερμάνθηκαν για 48 ώρες στον αέρα, στη θερμοκρασία των  **$850^\circ C, 860^\circ C$  και  $870^\circ C$**  σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο:



όπου ( $x=0.1 \dots 0.5$ ) και κατόπιν ψύχθηκαν βαθμιαία στη θερμοκρασία δωματίου.

Τα δείγματα αυτά για την ομογενοποίησή τους και την καλύτερη κρυστάλλωση θερμάνθηκαν εκ νέου σε θερμοκρασία  $860^\circ C$  και  $870^\circ C$  για 48 ώρες, σε κάθε περίπτωση και τελικά ψύχθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου.

Τα τελικά προϊόντα ήταν μαύρου χρώματος με πορώδη υφή. Τα δείγματα αφού



κονιοποιήθηκαν μετρήθηκαν στη θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ γεωμετρίας **Bragg-Brentano (θ-2θ)** και ακτινοβολία **CuKα**, στην περιοχή **από 5° έως 90°**.

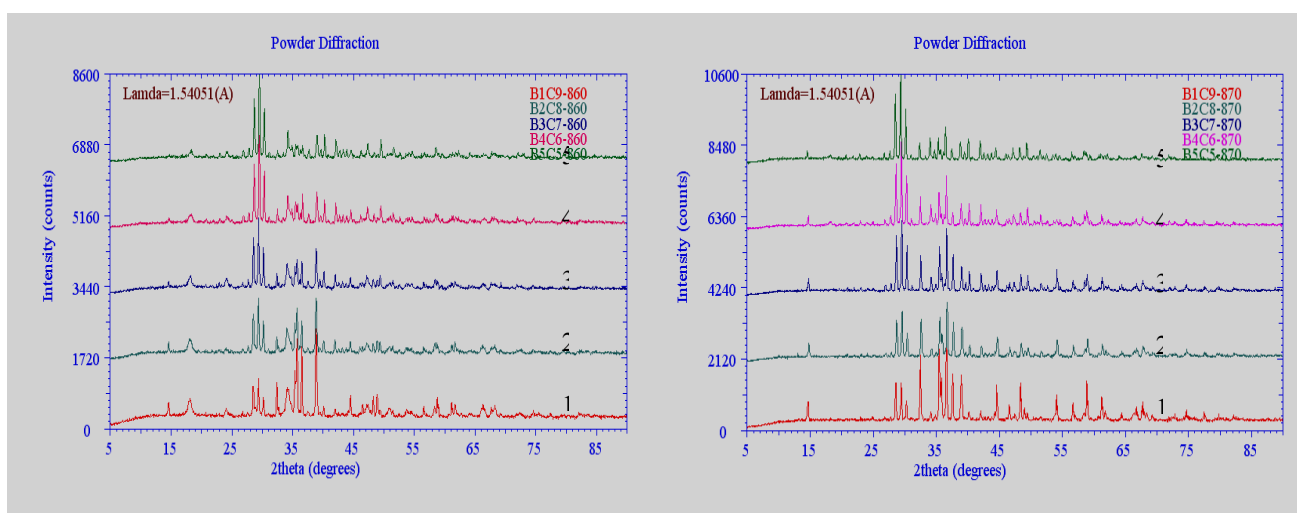
Τα διαγράμματα **XRD (Σχ.5.22)** σχεδιάστηκαν και μελετήθηκαν με το πρόγραμμα **PLOTPOW [5.46]**. Κάθε ένα από τα δείγματα

χαρακτηρίστηκε με το πρόγραμμα **EVAWIN**, το οποίο χρησιμοποιεί τη βάση δεδομένων **PDF2[5.7]**. Στα σχήματα 1 παρατηρούμε την ύπαρξη τεσσάρων φάσεων: **A= BaCuO<sub>2</sub> [5.81]**, **B=Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> [5.82]**, **C=CuO [5.83]** και **D=CaO [5.84]** σε όλα τα δείγματα. Επίσης παρατηρούμε

τη συνεχή αύξηση της φάσης A, καθώς αυξάνεται η τιμή της ποσότητας x του Ba στα δείγματα, και μείωση των άλλων τριών και μάλιστα της τελευταίας μέχρι μηδενισμού της. Ο προσδιορισμός των φάσεων αυτών έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος **EVAWIN [5.47]**.

**Πίνακας 1.** Αναλογίες συστατικών.

Δείγμα	Ποσότητα x	BaO	CaCO <sub>3</sub>	CuO
1	0.1	0.1	0.9	1
2	0.2	0.2	0.8	1
3	0.3	0.3	0.7	1
4	0.4	0.4	0.6	1
5	0.5	0.5	0.5	1



**Σχήμα 5.28** XRD διαγράμματα (860° C και 870° C) των πέντε δειγμάτων σκόνης με ακτινοβολία CuKα.

### Προσδιορισμός των φάσεων

Ο ακριβής προσδιορισμός των φάσεων και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της δομής έγινε με την ανάλυση του προφίλ των διαγραμμάτων σκόνης με τη μέθοδο Rietveld. Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών των φάσεων (ομάδα συμμετρίας χώρου, παράμετροι κυψελίδας και ατομικές συντεταγμένες) λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων **ICSD [5.31]**.

### Refinement -Βελτιστοποίηση

**Refinement** των παραμέτρων των δομών έγινε με το πρόγραμμα **DBWSWIN [5.65]**, το οποίο είναι μια βελτιωμένη έκδοση σε windows του προγράμματος **DBWS9411 [5.66]**. Το πρόγραμμα αυτό βασίζεται στην ανάλυση του προφίλ διαγράμματος σκόνης με τη μέθοδο Rietveld, αλλά επί πλέον έχει εμπλουτισθεί με ένα πρόγραμμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων

**DBWSPLOT [5.46]** και ένα πρόγραμμα υπολογισμού μήκους δεσμών και γωνίας δεσμών **BONDLA [5.67]**, για την εύκολη αποτίμηση των αποτελεσμάτων.

Η βεβτιστοποίηση ( ή αλλιώς το **refinement**) των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας:

- 5) με μία μόνο φάση δηλ την κύρια φάση την  $\text{BaCuO}_2$ .
- 6) με κύρια φάση την  $\text{BaCuO}_2$ , προσθέτοντας και την **δεύτερη φάση** την  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$
- 7) με κύρια φάση την  $\text{BaCuO}_2$ , έχοντας ήδη προσθέσει την  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  και **προσθέτοντας τώρα και την τρίτη φάση δηλ την  $\text{CuO}$ .**
- 8) με κύρια φάση την  $\text{BaCuO}_2$ , έχοντας ήδη προσθέσει την  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  και την  $\text{CuO}$  και προσθέτοντας τώρα και την **τέταρτη φάση δηλ την  $\text{CaO}$ .**

Αντιλαμβανόμαστε πως η **βελτιστοποίηση (refinement)** ολοκληρώθηκε με την προσθήκη από όλες τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

Στα πρώτα στάδια του **refinement** χρησιμοποιήθηκε γενικός *ισοτροπικός παράγοντας θερμοκρασίας*, και επιπλέον *μοναδιαίοι πληθυσμοί* για τα άτομα όλων των δειγμάτων, και έτσι η **βελτιστοποίηση (refinement)** ολοκληρώθηκε με την προσθήκη από όλες τις υπόλοιπες, προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

Στα επόμενα στάδια εισήχθηκε στη διαδικασία του refinement:

**1) ο πληθυσμός του Ba**, ενώ *κρατήθηκαν σταθεροί οι υπόλοιποι παράγοντες*. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστών χημικών τύπων, που κατέληξαν στους τύπους  $\text{BaCuO}_2$  και  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , όμοια εισάγεται ο πληθυσμός του Cu, του Ca και του O.

Το refinement των παραμέτρων των κρυσταλλικών δομών εξελίχθηκε σταδιακά, ξεκινώντας με τη φάση  $\text{BaCuO}_2$ , και ολοκληρώθηκε με τις υπόλοιπες φάσεις,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$  και  $\text{CaO}$ , προσθέτοντας κάθε φορά και μία νέα φάση.

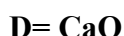
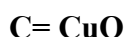
Στα πρώτα στάδια (του refinement) χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός *ισοτροπικός παράγοντας θερμοκρασίας* και *μοναδιαίοι πληθυσμοί* για τα άτομα όλων των δειγμάτων, ενώ στα επόμενα στάδια εισήχθηκαν στη διαδικασία του refinement οι πληθυσμοί ατόμων, κρατώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες. Οι τελικές τιμές των ατομικών πληθυσμών βοήθησαν στον υπολογισμό του σωστού χημικού τύπου των κρυσταλλικών φάσεων και ο τελικός χημικός τύπος, η *O.S.X.*, ο αριθμός *z* των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα (f.u/u.c.) και οι μέσες παράμετροι των κυψελίδων των τεσσάρων κρυσταλλικών φάσεων δίνονται στον Πίνακα 3. Τα τελικά ποσοστά αυτών των φάσεων στα διάφορα δείγματα, καθώς επίσης και οι τελικοί παράγοντες αξιοπιστίας *R* δίνονται στον Πίνακα 3. Στο Σχήμα 2 δίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του δείγματος 5, όπως προσδιορίστηκαν με την μέθοδο Rietveld, όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $I_o$ ,  $I_c$ , και  $I_o-I_c$ , ως συναρτήσεις της γωνίας  $2\theta$ .

Ο βαθμός συμφωνίας μεταξύ  $I_o$  και  $I_c$  παρουσιάζεται με το μετατοπισμένο διάγραμμα διαφορών  $I_o-I_c$ . Επίσης, στην ίδια εικόνα δίνεται αναλυτικά το διάγραμμα των συνιστωσών φάσεων.

## Συμπεράσματα

Ο χαρακτηρισμός των έξι δειγμάτων οδήγησε συνολικά στον προσδιορισμό τεσσάρων φάσεων (A,B,C,D) που είναι κοινές για όλα τα δείγματα:





Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2 και 3, πέραν του πρώτου, η τελευταία φάση εμφανίζεται μόνον στο δείγμα 1 (x=0.0). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3 και στο Σχήμα 5.27

**το ποσοστό της πρώτης φάσης (A) αυξάνεται συνεχώς**, καθώς αυξάνεται η τιμή του Ba, από 11.3% σε 55.5%, ενώ οι άλλες τρεις συνεχώς μειώνονται, η B 55.5% - 34.7%, η C 19.5% - 9.6% και η D 13.7% - 0.1%.

Όπως φαίνεται από το σύνολο των φάσεων που προέκυψαν δεν κατορθώθηκε να παρασκευαστεί η ένωση Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CuO<sub>2</sub>, που ήταν ο αρχικός μας στόχος, αλλά να μεθοδευτεί η σύνθεσή του σύμφωνα με την συγκεκριμένη μέθοδο.

Επίσης, όλη η ποσότητα x του Ba διατίθεται στο σχηματισμό της ένωσης A, ενώ το ποσοστό του CuO φαίνεται ότι είναι σε περίσσεια (μειούμενη βέβαια) για αυτό και υπάρχει σε όλα τα δείγματα.

Το Ca μετέχει μεν σε δύο ενώσεις Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> και CaO και μόνο για x=0.5 φαίνεται πως η CaO εξαφανίζεται.

Τέλος, οι δομές των φάσεων, όπως προσδιορίστηκαν μετά από την βελτίωση των παραμέτρων, είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας, με κάποιες μικρές αποκλίσεις από αυτές.

**Πίνακας 2** Χημικός τύπος, ομάδα συμμετρίας χώρου, αριθμός z των χημικών μονάδων /κυψελίδα και οι μέσες παράμετροι κυψελίδων των φάσεων μετά την ανάλυση κατά Rietveld για τα πέντε δείγματα.

Φάση	Χημικός τύπος	Ο.Σ.Χ.	z	A	b	c	a	β	γ
A	BaCuO <sub>2</sub>	Im3m	90	18.3138	18.3138	18.3138	90	90	90
B	Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	Immm	2	12.2439	3.7788	3.2597	90	90	90
C	CuO	C2/c	4	4.6957	3.4169	5.1349	90	99.36	90
D	CaO	Fm3m	4	4.88137	4.8137	4.8137	90	90	90

**Πίνακας 3** Παράγοντες αξιοπιστίας R (%) και ποσοστά των φάσεων (% w/w), όπως προέκυψαν από την μέθοδο Rietveld για το Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CuO<sub>2</sub>, με x= 0.1,...,0.5, σε T=870°C.

Sample Δείγμα	x	BaCuO <sub>2</sub> A	Ca <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> B	CuO C	CaO D	Rp	Rpw	Rexp
B1C9	0.1	11.27	55.54	19.50	13.69	5.69	7.28	5.12
B2C8	0.2	21.00	45.40	17.84	15.76	5.74	7.34	5.81
B3C7	0.3	38.02	37.22	12.85	11.91	6.71	8.49	5.97
B4C6	0.4	44.95	44.80	9.22	1.03	7.46	9.66	6.11
B5C5	0.5	55.50	34.71	9.65	0.13	7.71	9.80	6.39

## 5.15 Σύνθεση και κρυσταλλογραφική μελέτη υπεραγώγιμων ενώσεων του συστήματος $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ )

The materials under study constitute a series of six samples corresponding to a general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (where  $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ). They are a part of oxide-compositions, which are created from mixtures of oxides (or salts) of component elements Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, by heating in air, at high temperatures (about 850-860°C). The produced materials are very interesting, due to the probable their superconductivity at high temperatures [type (Bi,Pb)-2223 superconductors], since analogous materials with approximate types [(Bi,Pb)-2212, (Bi,Pb)-2223 and others], are superconductors with a high critical temperature ( $T_c$ ), which reaches for example to the 93K for  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_{1.81}\text{CaCu}_2\text{O}_{8.716}$  [1] and  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  [2].

Mixtures with general chemical type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ) were prepared by suitable percentages of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$ . Then crystalline powder samples were produced by heating in the air, at temperature 855°, for 48h and next for other 48h. The study of the phase creation and evolution, as a function of the quantity  $x$ , has been taken place by X-ray diffraction measurements. The crystalline phases were characterized using the PDF2 data-base. Farther, the Powder Profile Analysis (Rietveld's method) used for the crystallographic study of the samples and the exact determination of the structures and phase percentages. Five different crystal phases were defined for each of the six samples. Totally seven phases were defined for all the samples ( $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.94}\text{Ca}_{3.06}\text{O}_{22}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $(\text{Ca}_{0.69}\text{Sr}_{0.31})\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  and  $\text{BiPb}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ ). The first three phases are common for whole of the samples. The superconducting compound  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$ , with Amaa space group and mean cell parameters  $a=5.3908 \text{ \AA}$ ,  $b=5.3946 \text{ \AA}$  and  $c=30.7644 \text{ \AA}$ , is the main crystal phase.

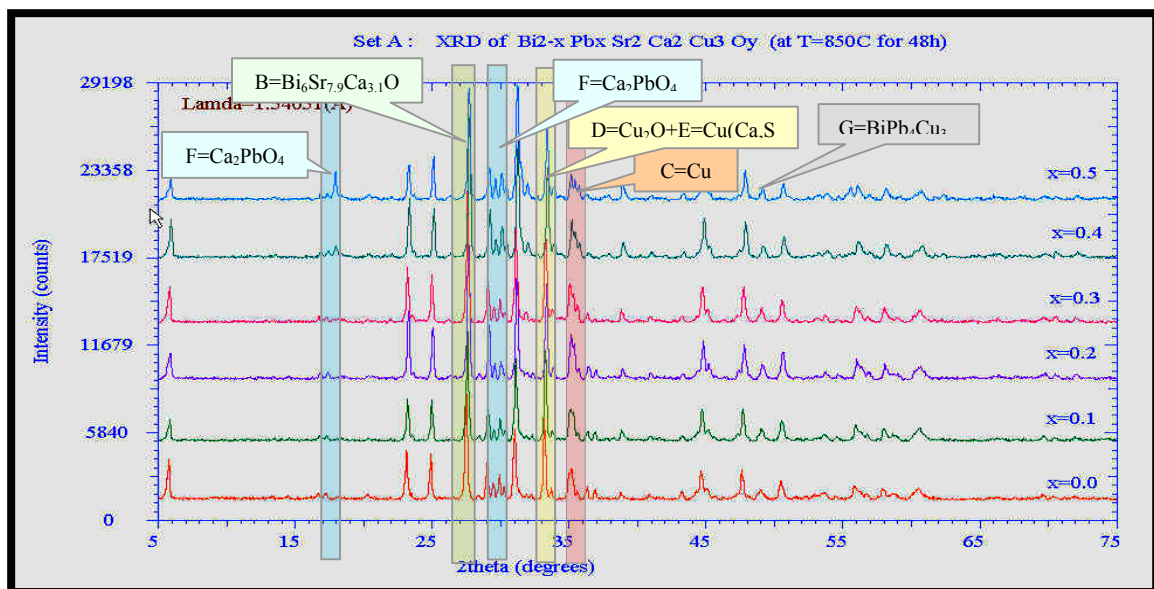
### Σύνθεση - Χαρακτηρισμός

As initial materials for the preparation of six sample-mixtures the oxides  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  were used, in proportionals corresponding to the general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , where  $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$  (Table 1). The six mixtures (samples 1,2,3,4,5,6) were heated for 24h in air, at temperature 850° C and then were cooled gradually at room temperature. For homogenization of the samples, they repowdered, and then reheated at the same temperature (850° C) for 48h, and finally cooled gradually at room temperature. The products were black color and microporous texture. Next, they repowdered and measured at room temperature, by an X-Ray diffractometer, with Bragg-Brentano geometry ( $\theta$ - $2\theta$ ) and  $\text{CuK}\alpha$  radiation, in a range 5 to 100 degrees. The six XRD diagrams (Fig.1) were plotted and studied by the program PLOTPOW [3]. Each of the samples was characterized by the program EVAWIN [4], which uses the PDF2 [5] data base. As it is shown in the figure 1, there exist some regions which characterize the different phases and present significant interesting. Thus, in the two regions 17-18.5° and 31.5-33°, the peaks of which correspond to the phase  $F=\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  [6]

present an increasing of intensity, with increasing of quantity  $x$  of Pb in the chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Similarly, increasing with the increasing of quantity  $x$  presents the characteristic peak of phase C=CuO [7] (region 39.5-40.5°). On the contrary, in the region of 35.5-37.3°, the peaks characterize the phases D=Cu<sub>2</sub>O [8] and E=Cu(Ca,Sr)O<sub>2</sub> [9] and present a decreasing of their intensities. Finally, the peaks

Table 1. Proportions of initial component materials of six samples corresponding to the general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Sample	Quantity $x$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{SrCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CuO}$
1	0.0	1.00	0.00	2	2	3
2	0.1	0.95	0.10	2	2	3
3	0.2	0.90	0.20	2	2	3
4	0.3	0.85	0.30	2	2	3
5	0.4	0.80	0.40	2	2	3
6	0.5	0.75	0.50	2	2	3



**Σχήμα 5.30** XRD diagrams of six powder samples with  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The mentioned regions are the characteristic ranges of secondary phases. The remaining peaks belong to main phase  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$ .

in the region 27.5-30.5, which characterize the phase B= $\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.9}\text{Ca}_{3.1}\text{O}_{22}$  [10], present a light fluctuation of their intensities. Almost all of the remaining peaks, out of the referred regions, belong to the main phase, called A= $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$  [11]. The phases A, B and C are common in all the samples. The phases D and E observed in the samples 0 to 3 and 0 to 2, respectively, seemed to disappeared, but instead these created the phases F and G= $\text{BiPb}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$  [12], in the region 55-56°. Detailed information about the defined phases are shown in the Table 2.

## Προσδιορισμός δομής και Refinement

As initial values of the crystal structure parameters (space group, unit cell parameters and atomic coordinates), of the seven phases defined for all the samples, were taken from the bibliography [10] and the ICSD [13] data base. The refinement of the structure parameters was realized by the program DBWSWIN [14], which is a windows edition of the program DBWS9411 [15], based on the profile analysis (Rietveld's method) [16], improved and enhanced by a plotting program (DBWSPLOT) and a bond-length bond-angle calculating program (BONDLA), to take directly useful results.

At first stage of the crystal structure refinement, for each of the samples, an overall isotropic temperature factor and unitary populations were used. In the next stages were refined, step-by-step, the populations of some atoms belonging to the different phases, keeping stable all the other factors. The final values of the atomic populations have assisted to calculate the correct chemical formula of crystal phases. The chemical formula, the space group, the number z of formulae units per unit cell (f.u/u.c.) and the mean unit cell parameters of the seven crystal phases (A,B,C,D,E,F,G) are given in the Table 2. The final percentages of these phases in the different samples, as well as the final R-factors are given in the Table 3.

Table 2. Chemical formula, space group, z and mean unit cell parameters of seven phases after Rietveld refinement for the six samples

Phase	Chemical formula	Space group	z	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
A	$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$	Am $\alpha\alpha$	4	5.3908	5.3946	30.7644	90	90	90
B	$\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.94}\text{Ca}_{3.06}\text{O}_{22}$	P2 <sub>1</sub> /c	2	11.1590	5.9065	19.9922	90	101.3491	90
C	CuO	C2/c	4	4.6826	3.4244	5.1187	90	99.5434	90
D	Cu <sub>2</sub> O	Pn3m	2	4.2849	4.2849	4.2849	90	90	90
E	$(\text{Ca}_{0.69}\text{Sr}_{0.31})\text{CuO}_2$	C2/m	2	5.5664	2.8977	5.8791	90	104.3144	90
F	Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	Pbam	2	5.7929	9.8733	3.4088	90	90	90
G	BiPb <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Pm3	2	8.1172	8.1172	8.1172	90	90	90

Suggestively, the results for the sample 6, after the refinement with the powder profile analysis (Rietveld's method), are plotted in the Figure 2. On this figure are shown the diagrams I<sub>o</sub> and I<sub>c</sub> as functions of the angle 2 $\theta$ . The degree of agreement between I<sub>o</sub> and I<sub>c</sub> is shown with the transposed differential diagram I<sub>o</sub>-I<sub>c</sub>. Also on the same figure are analytically plotted the profile of the component phases, for their better illustration, and more, as an addition assistance, the phase indices are recorded.

Table 3. *R*-factors (%) and percentages of phases (% w/w), as defined by Rietveld method for  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , with  $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ , at  $T=850^\circ\text{C}$ , for 48h.

Sample	Quantity x	A	B	C	D	E	F	G	Rp	Rwp	Rexp
1	0.0	87.17	5.02	1.64	2.20	3.97	-	-	5.56	7.74	2.24
2	0.1	83.31	6.06	2.73	1.88	6.01	-	-	3.63	4.92	2.28
3	0.2	84.75	3.38	3.32	4.03	4.52	-	-	3.71	4.95	2.40
4	0.3	85.17	4.62	3.90	3.34	-	2.96	-	3.78	5.07	2.38
5	0.4	84.16	7.37	3.53	-	-	4.70	0.24	3.47	4.77	2.27
6	0.5	74.15	7.71	3.85	-	-	12.15	2.14	3.53	4.71	2.35

### Ανάλυση της δομής και συζήτηση

The characterization of the six samples and their refinement resulted totally to seven phases (A,B,C,D,E,F,G). As it is shown in the Table 3, the first phase is the main phase with percentage between the 74.15 % and 87.17 % (w/w). More, three of the seven phases (A,B and C) are common in all samples. The quantity x of Pb which exists into the samples 1, 2, 3 ( $x=0,0.1,0.2$ ) is distributed to the Bi positions, substituting the Bi atoms, while, as it is seems, in the next three samples ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) the quantity x is in excess for Bi substitution and creates a new compound, namely the  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . Probably for the same reason appears in the last two phases ( $x=0.4, 0.5$ ) a further compound, namely the  $\text{BiPb}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ , which is analogous with  $\text{HoBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+d}$  structure [12]. The percentages of the last two phases increase with increasing of quantity x. In a lower range, increasing of the percentage is also observed for the CuO phase. The phase structures, as defined after refinement, were analogous with these of bibliography, even were observed some variation from these.

## 5.16 Χαρακτηρισμός των θερμικών προϊόντων του μίγματος $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{SrCO}_3$ και $\text{CuO}$ στους $910^\circ\text{C}$ και $950^\circ\text{C}$

Στόχος της εργασίας ήταν να μελετηθούν τα προϊόντα που προκύπτουν μετά από τη θέρμανση του μίγματος των οξειδίων  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$  με αναλογία 1:4:3, στις θερμοκρασίες  $910^\circ\text{C}$  και  $950^\circ\text{C}$ , επί 48 ώρες κάθε φορά. Συνήθως τα υλικά που προκύπτουν με θέρμανση των ενώσεων αυτών είναι οξειδία που εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε υψηλή θερμοκρασία. Για παράδειγμα το  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ <sup>1</sup>, που προκύπτει με ανάλογο τρόπο παρασκευής, είναι υπεραγωγός του οποίου η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  ανέρχεται στους 110K. Έτσι λοιπόν η σύνθεση βασίστηκε στη χημική αναλογία του τύπου  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$  και μελετήθηκαν τα προϊόντα που προέκυψαν.

Μίγμα των ενώσεων  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$  με αναλογίες 1:4:3, σύμφωνα με τον χημικό τύπο  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ , θερμάνθηκε στους  $910^\circ\text{C}$  και κατόπιν στους  $950^\circ\text{C}$ , σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, επί 48h. Οι κρυσταλλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν μελετήθηκαν με ανάλυση των μετρήσεων ακτίνων X (XRD). Ο χαρακτηρισμός των φάσεων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAwin', που χρησιμοποιεί την βάση δεδομένων PDF2. Προσδιορίστηκαν οι φάσεις  $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_{20.5}$ ,  $\text{Bi}_{2.06}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10}$  και  $\text{SrCuO}_2$ . Για τον ακριβή προσδιορισμό της δομής των φάσεων και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων τους εφαρμόστηκε η μέθοδος Rietveld, με τη βοήθεια της οποίας προέκυψαν και τα ποσοστά των φάσεων.

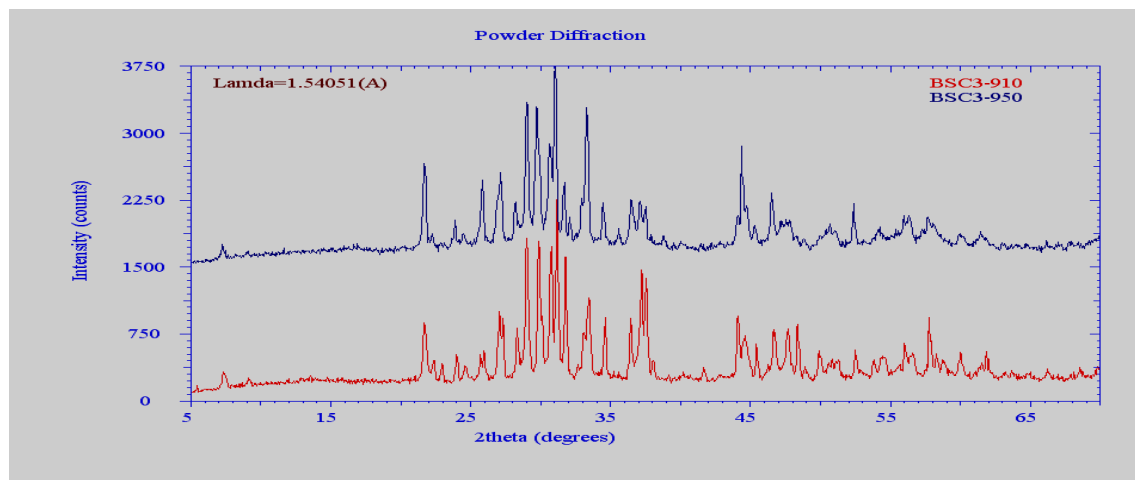
A mixture of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{CuO}$  with proportions 1:4:3, according to chemical type  $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_3\text{O}_x$ , was prepared and heated at  $910^\circ\text{C}$  and then at  $950^\circ\text{C}$ , in free atmosphere, for 48h. The crystal phases created, were studied by analysis of the XRD measurements. The phase characterization was processed with a suitable program named 'EVAwin', using the PDF2 database. The phases  $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_{20.5}$ ,  $\text{Bi}_{2.06}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10}$  and  $\text{SrCuO}_2$  were determined. Farther Powder Profile Analysis (Rietveld's method) was used for the exactly phase structure refinement and the determination of the phase percentages.

### Δείγματα και πειραματικές τεχνικές

Τα δύο δείγματα που μελετήσαμε προέκυψαν από το ίδιο αρχικό μίγμα των οξειδίων  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  και  $\text{CuO}$  με αναλογία 1:4:3. Το πρώτο δείγμα προέκυψε με θέρμανση επί 48 ώρες σε ελεύθερη ατμόσφαιρα στη θερμοκρασία των  $910^\circ\text{C}$ . Η ψύξη του έγινε βαθμιαία επί 6 ώρες. Στη συνέχεια αφού κονιοποιήθηκε, μετρήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων X, γεωμετρίας Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) και ακτινοβολίας  $\text{CuK}\alpha$ , στην περιοχή  $5^\circ$ - $90^\circ$ . Κατόπιν ξαναψήθηκε πάλι για 48 ώρες στους  $950^\circ\text{C}$  και αφού ψύχθηκε με τον ίδιο τρόπο και κονιοποιήθηκε ξαναμετρήθηκε ομοίως με το περιθλασίμετρο ακτίνων X. Στο Σχ. 1 δίνονται τα διαγράμματα των ακτίνων X των δύο δειγμάτων προκειμένου να γίνει η σύγκριση και ο προσδιορισμός των ομοιοτήτων και των διαφορών αυτών. Ο χαρακτηρισμός των φάσεων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAwin', που χρησιμοποιεί την βάση δεδομένων PDF2. Προσδιορίστηκαν οι φάσεις



$\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_{20.5}$ <sup>2</sup>,  $\text{Bi}_{2.06}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ <sup>3</sup>,  $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10}$ <sup>4</sup> και  $\text{SrCuO}_2$ <sup>5</sup>, ίδιες και στα δύο δείγματα με διαφορές ως προς τα ποσοστά τους.



**Σχήμα 5.31.** Σύγκριση των διαγραμμάτων ακτίνων X των δειγμάτων που προέκυψαν στους 910°C και 950°C.

## Αποτελέσματα και συζήτηση

Για τον ακριβή προσδιορισμό της δομής των φάσεων και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων τους εφαρμόστηκε η μέθοδος “Powder Profile Analysis (Rietveld), με την οποία προέκυψαν και τα ποσοστά των φάσεων. Οι παράμετροι των φάσεων (σταθερές της κυψελίδας και συντεταγμένες των ατόμων) που προέκυψαν μετά το refinement είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας. Ο χημικός τύπος των φάσεων, η ομάδα συμμετρίας χώρου, ο αριθμός z των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα, οι παράμετροι a, b, c των κυψελίδων των δύο δειγμάτων και τα ποσοστά των φάσεων, όπως προέκυψαν από το refinement, δίνονται στους πίνακες 1 και 2 αντίστοιχα.

Παρατηρούμε ότι οι φάσεις A και C μειώνονται σημαντικά από 51.4% και 14.8% σε 37.7% και 2.2%. Η B φάση αυξάνει σημαντικά από 19.3 % σε 41.2%, ενώ η D αυξάνει ελαφρώς από 14.5% σε 18.9%.

Ο βαθμός ταύτισης των θεωρητικών δεδομένων που προκύπτουν από τις προσδιορισθείσες φάσεις με τα πειραματικά δεδομένα, μετά την βελτιστοποίηση με την μέθοδο Rietveld, δίνονται στα σχήματα 2 και 3. Παρατηρούμε ότι ο βαθμός ταύτισης των καμπύλων Iobs, Icalc είναι ικανοποιητικός.

Table 2. Chemical formula, space group, f.u./c, mean unit cell parameters of four phases and their percentages after Rietveld refinement for the sample prepared at 910° C.

Phase	Chemical formula	Space group	z	a	b	c	Ποσοστό %
A	$\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_{20.5}$	Fmmm	8	5.3655	33.9008	23.9834	51.4
B	$\text{Bi}_{2.06}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Pnan	4	4.9738	5.8441	24.6837	19.3
C	$\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10}$	I4/mmm	2	3.8290	3.8290	31.4256	14.8

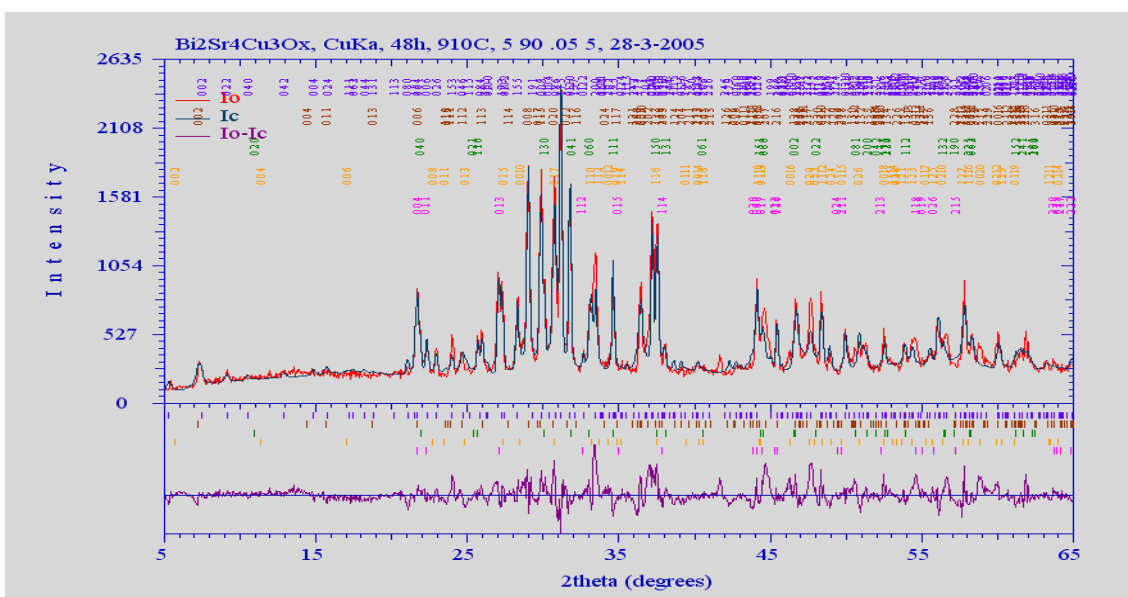
D	SrCuO <sub>2</sub>	Cmcm	4	3.5608	16.3004	3.9044	14.5
---	--------------------	------	---	--------	---------	--------	------

Table 2. Chemical formula, space group, f.u./c, mean unit cell parameters of four phases and their percentages after Rietveld refinement for the sample prepared at 950° C.

Phase	Chemical formula	Space group	z	a	b	c	Ποσοστό %
A	Bi <sub>4</sub> Sr <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>20.5</sub>	Fmmm	8	5.3774	33.9379	23.9749	37.7
B	Bi <sub>2.06</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	Pnan	4	5.0078	5.8360	24.6065	41.2
C	Bi <sub>3</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	I4/mmm	2	3.8245	3.8245	31.1644	2.2
D	SrCuO <sub>2</sub>	Cmcm	4	3.5722	16.3296	3.9024	18.9

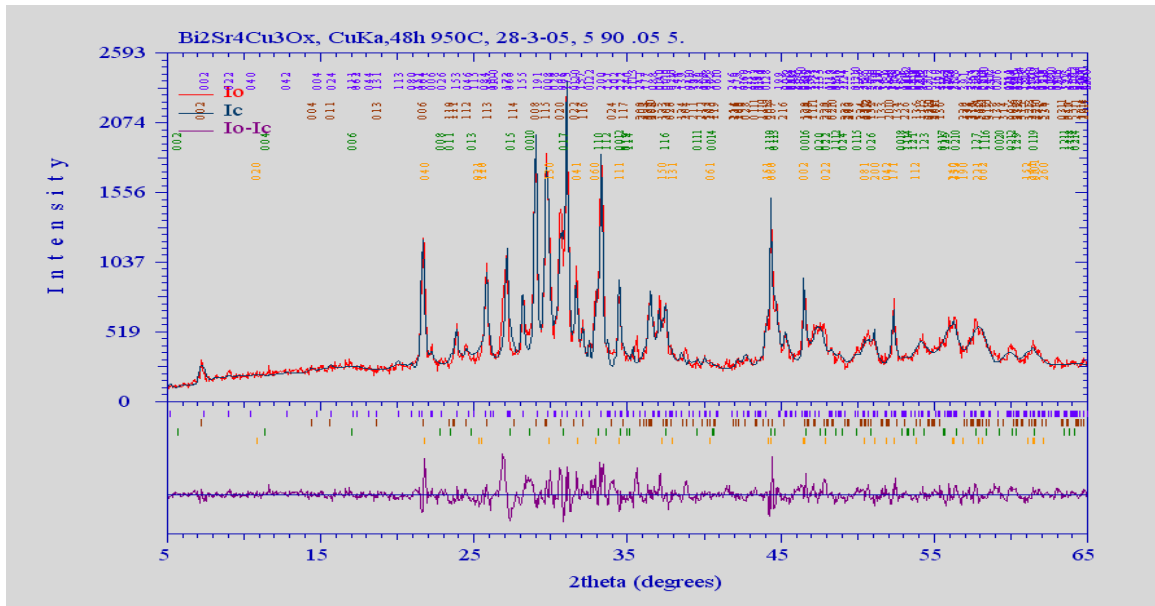
## Συμπεράσματα

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των φάσεων και της ανάλυσης Rietveld, και στα δύο δείγματα, ο στόχος να δημιουργήσουμε την ένωση Bi<sub>2</sub>Sr<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>



Σχήμα 3.32 Rietveld analysis για το δείγμα των 910oC, στο οποίο φαίνονται οι σχετικές εντάσεις Io, Ic, η διαφορά Io-Ic, οι θέσεις των ανακλάσεων και οι δείκτες τους.

δεν επετεύχθη. Επετεύχθη όμως η παραγωγή ενώσεων (Bi<sub>4</sub>Sr<sub>8</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>20.5</sub>, Bi<sub>2.06</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>, Bi<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10</sub> και SrCuO<sub>2</sub>), που όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (90-115K).



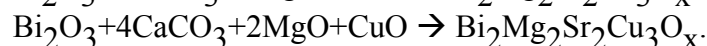
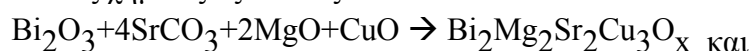
Σχήμα 3.33 Rietveld analysis για το δείγμα των 950οC, στο οποίο φαίνονται οι σχετικές εντάσεις  $I_o$ ,  $I_c$ , η διαφορά  $I_o-I_c$ , οι θέσεις των ανακλάσεων και οι δείκτες τους.

## 5.16 Αντικατάσταση του Ca και του Sr με Mg στον υπεραγωγό $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

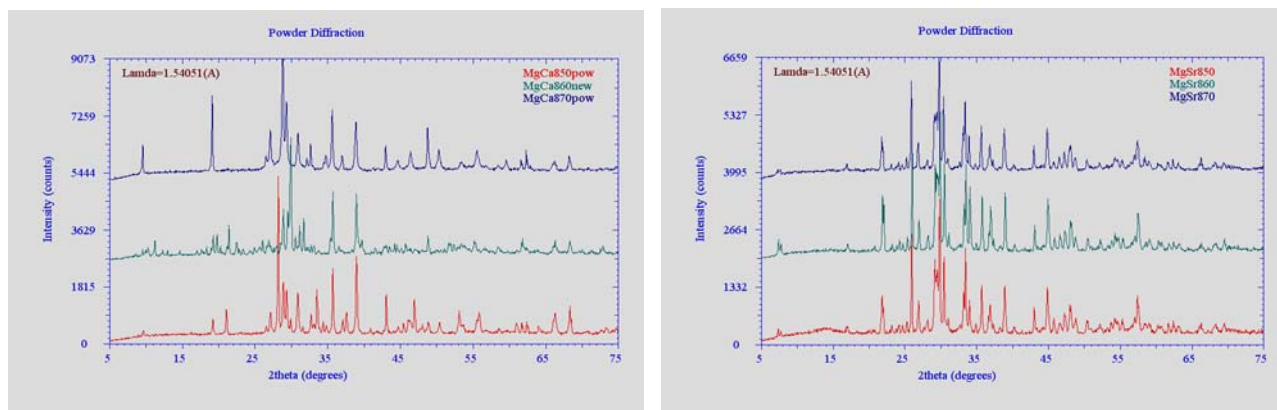
Είναι γνωστό η ένωση  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ <sup>1</sup> (Bi-2223) είναι υπεραγωγός στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c=110\text{K}$ . Στην παρούσα εργασία θέσαμε σαν στόχο να εξετάσουμε τη δομική συμπεριφορά και τις φυσικές ιδιότητες των προϊόντων της θέρμανσης αφού παρασκευάσουμε δύο μίγματα που προκύπτουν με αντικατάσταση του Sr, τη μια φορά, και του Ca, την άλλη, με Mg, λαμβάνοντας έτσι τα μίγματα με χημικούς τύπους  $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  και  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

Έχοντας υπόψη ότι η ένωση  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Bi-2223) εμφανίζει υπεραγωγίμες ιδιότητες επιχειρήθηκε διαδοχικά η αντικατάσταση του Ca και του Sr με Mg. Για το σκοπό αυτό ετοιμάστηκαν δύο μίγματα με χημικούς τύπους  $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  και  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , που ψήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες  $850^\circ\text{C}$ ,  $860^\circ\text{C}$ ,  $870^\circ\text{C}$ , σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, για 24 ώρες. Τα προϊόντα των δειγμάτων μετρήθηκαν με περιθλασίμετρο κόνεως (XRD). Κατόπιν έγινε ανάλυση των διαγραμμάτων των ακτίνων X και ο χαρακτηρισμός των υλικών με ταυτοποίηση των φάσεων χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα EVAWIN που χρησιμοποιεί τη βάση PDF2. Το refinement των παραμέτρων της δομής των φάσεων και ο ακριβής προσδιορισμός των ποσοστών τους στα διάφορα δείγματα έγινε με τη μέθοδο Rietveld.

Αρχικά παρασκευάστηκαν δύο μίγματα με χημική σύσταση  $\text{Bi}_2\text{Mg}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  και  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  κατά τις χημικές εξισώσεις:



Τα δύο μίγματα θερμάνθηκαν διαδοχικά σε θερμοκρασίες  $850^\circ$ ,  $860^\circ$  και  $870^\circ\text{C}$  σε ελεύθερη ατμόσφαιρα για 24 ώρες. Έτσι προέκυψαν συνολικά έξι δείγματα που μελετήθηκαν με: περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) γεωμετρίας Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ).



**Σχήμα 3.34** Συσχέτιση των διαγραμμάτων XRD α) της σειράς Bi-Mg-Ca-Cu-O, β) της σειράς Bi-Mg-Sr-Cu-O στις θερμοκρασίες  $850^\circ$ ,  $860^\circ$  και  $870^\circ\text{C}$ .

Ο χαρακτηρισμός των φάσεων έγινε με το πρόγραμμα 'EVAwin', που χρησιμοποιεί την βάση δεδομένων PDF2. Για την σειρά Bi-Mg-Ca-Cu-O προσδιορίστηκαν οι φάσεις  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ <sup>2</sup>,  $\text{CuO}$ <sup>3</sup>,  $\text{MgO}$ <sup>3</sup> και  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.2}$ <sup>4</sup> στους  $850^\circ$  και  $860^\circ$  και  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.4}$ <sup>5</sup>,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Bi}_2\text{MgCa}_2\text{O}_9$ <sup>6</sup> στους  $870^\circ\text{C}$ , ενώ για τη σειρά Bi-Mg-Sr-Cu-O οι φάσεις  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ <sup>7</sup>,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  και

$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6.1}$ <sup>8</sup>. Στις εικόνες.1α και 1β δίνονται τα διαγράμματα των ακτίνων X των δύο σειρών.

## Αποτελέσματα και συζήτηση

Για τον ακριβή προσδιορισμό της δομής των φάσεων και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων τους εφαρμόστηκε η μέθοδος “Powder Profile Analysis (Rietveld), με την οποία προέκυψαν και τα ποσοστά των φάσεων. Οι παράμετροι των φάσεων (σταθερές της κυψελίδας και συντεταγμένες των ατόμων) που προέκυψαν μετά το refinement είναι ανάλογες με αυτές της βιβλιογραφίας. Ο χημικός τύπος των φάσεων, η ομάδα συμμετρίας χώρου, ο αριθμός z των χημικών μονάδων ανά κυψελίδα, οι παράμετροι a, b, c των κυψελίδων τριών δειγμάτων και τα ποσοστά των φάσεων, όπως προέκυψαν από το refinement, δίνονται στους πίνακες 1 και 2. Στον πίνακα δύο δίνονται οι πληροφορίες για τις φάσεις όπως προέκυψαν με την ταυτοποίηση και τη βοήθεια του προγράμματος EVAwin. Παρατηρούμε ότι οι αρχικές φάσεις CuO και MgO παραμένουν στα προϊόντα με διάφορα ποσοστά. Αυτό σημαίνει ότι η ποσότητα που προστέθηκε στα αρχικά μίγματα δεν αντέδρασε ολόκληρη, ή ήταν πολύ σε αναλογία,

Πίνακας 1. Φάσεις των δειγμάτων Bi-Mg-Ca-Cu-O στους 850°C και 860°C.

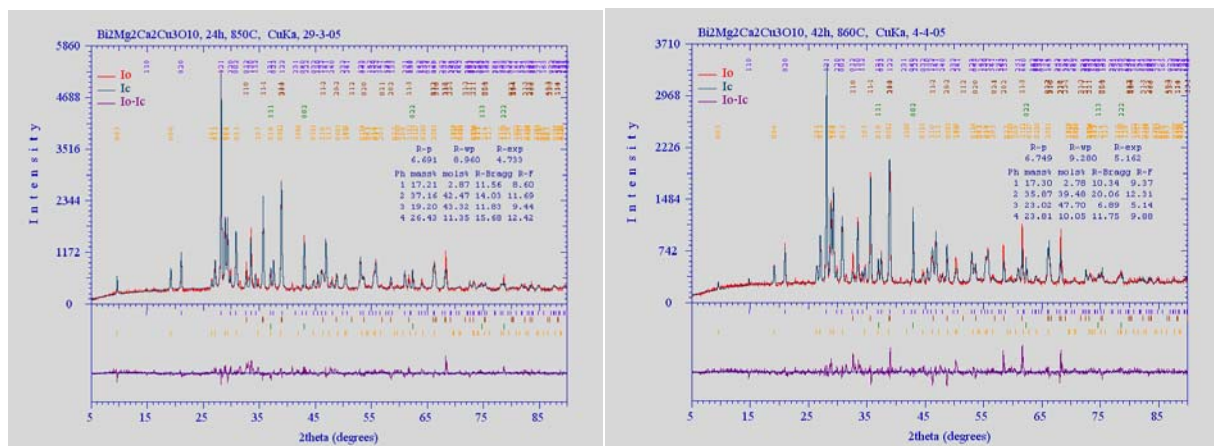
Φάση	ΟΣΧ	z	a	b	c	β ή γ (°)	w/w%
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4$	P4/ncc	4	8.4893	8.4893	5.8258		17.21
			8.4862	8.4862	5.8301		17.29
CuO	C2/c	4	4.6911	3.4183	5.1300	99.63	37.16
			4.6897	3.4181	5.1299	99.66	35.83
MgO	Fm3m	4	4.2154	4.2154	4.2154		19.20
			4.2147	4.2147	4.2147		23.01
$\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.2}$	R-3m	9	3.9271	3.9271	27.933	120	26.43
			3.9298	3.9298	27.927	120	23.82

Πίνακας 2. Φάσεις του δείγματος Bi-Mg-Ca-Cu-O στους 870°C.

Φάση	ΟΣΧ	Z	a	b	c	β	w/w%
$\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.4}$	C2/m	24	13.602	7.8125	9.5861	103.6	63.08
CuO	C2/c	4	4.6911	3.4183	5.1300	99.63	23.17
MgO	Fm3m	4	4.2154	4.2154	4.2154		4.61
$\text{Bi}_2\text{MgCa}_2\text{O}_9$	A2 <sub>1</sub> am	4	5.5785	5.4944	25.437		9.14

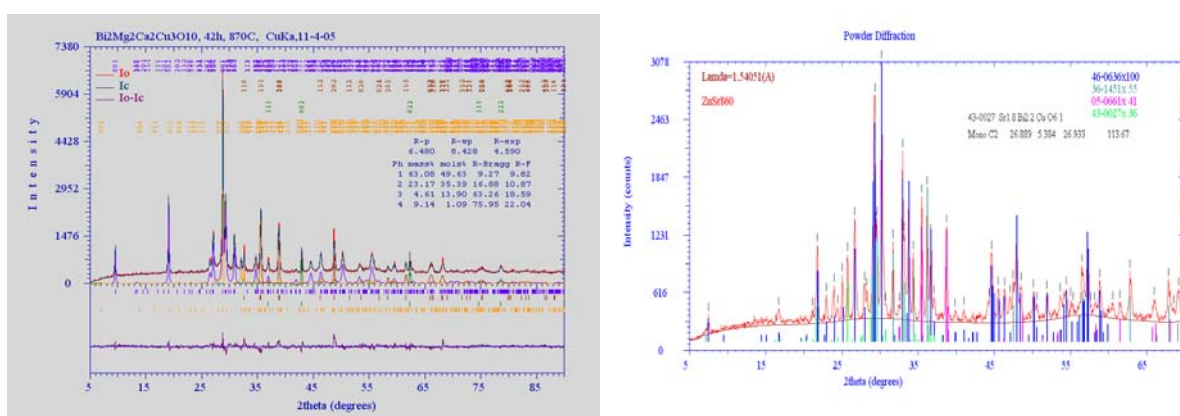
Πίνακας 3. Ταυτοποίηση των φάσεων του δείγματος Bi-Mg-Sr-Cu-O στους 860°C.

Φάση	ΟΣΧ	Z	a	b	c	β	w/w%
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	C*/*		24.493	5.4223	21.959	105.4	43.1
CuO	C2/c	4	4.6911	3.4183	5.1300	99.63	23.7
MgO	Fm3m	4	4.2154	4.2154	4.2154		17.7
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6.1}$	C2		26.889	5.384	26.933	113.67	15.5



Σχήμα 3.35 Μέθοδος Rietveld: Bi-Mg-Ca-Cu-O (850°C) και(860°C)

ή πρέπει να αλλάξουν οι πειραματικές συνθήκες. Ο βαθμός ταύτισης των θεωρητικών δεδομένων που προκύπτουν από τις προσδιορισθείσες φάσεις με τα πειραματικά δεδομένα, μετά την βελτιστοποίηση με την μέθοδο Rietveld, δίνονται στις εικόνες 2, 3 και 4. Παρατηρούμε ότι ο βαθμός ταύτισης των καμπύλων  $I_{obs}$ ,  $I_{calc}$  είναι ικανοποιητικός. Η εικόνα 5 δείχνει την ταυτοποίηση του δείγματος Bi-Mg-Sr-Cu-O στους 860°C. Στη σειρά Bi-Mg-Sr-Cu-O δεν κατέστη δυνατό να εφαρμοστεί πλήρως η μέθοδος Rietveld ελλείψει πληροφοριών για τις δύο μεγάλες δομές.



Σχήμα 3.36 Μέθοδος Rietveld: Bi-Mg-Ca-Cu-O (870°C) και (860°C)

## Συμπεράσματα

Για τη σειρά Bi-Mg-Ca-Cu-O, στους 850°C και 860°C βρέθηκαν τέσσερες κρυσταλλικές φάσεις  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.2}$ , ενώ στους 870°C οι φάσεις  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.4}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Bi}_2\text{MgCa}_2\text{O}_9$ .

Για τη σειρά Bi-Mg-Sr-Cu-O βρέθηκαν οι φάσεις  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6.1}$ .

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των φάσεων και της ανάλυσης Rietveld, από τις δύο σειρές δειγμάτων, είχαμε παραγωγή ενώσεων, όπως οι  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.2}$ ,  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.4}$ ,  $\text{Bi}_2\text{SrCa}_2\text{O}_9$  και  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6.1}$ , που από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (90-110K).

## 5.17 Compounds of the system Ba-Pb-Ca-Cu-O prepared at 870° C

With a view to prepare compounds with general chemical type  $Ba_{3-x}Pb_xCaCu_5O_{9+d}$  ( $x=0.0, 0.2 \dots, 1.0$ ), which show superconducting properties, six suitable mixtures of the compounds BaO, PbO,  $CaCO_3$  and CuO were prepared and heated in a free atmosphere conditions, at 870°C, for 48h. The determination and the tracking of the crystal phases evolution of the samples, depending on the quantity  $x$  of Pb was done with the XRD analysis, taken by  $CuK\alpha$  radiation. The characterization and the identification of the sample phases were done with the 'EVAWIN' program and with the 'PDF' data base, while the general consideration was carried out with the 'PLOTPOW' program. Further crystallographic consideration of the samples was done with the "Powder Profile analysis (Rietveld)" and so were determined the precise

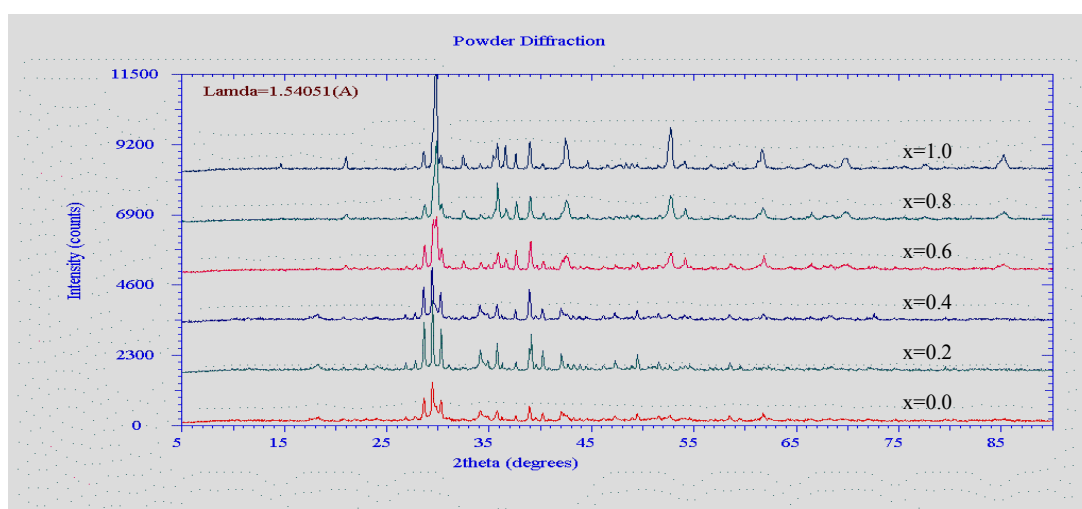


Fig. 3.37

configurations and the accurate proportions of the sample phases. With this analysis four crystalline phases were determined,  $BaPbO_3$ ,  $BaCuO_2$ ,  $Ca_2CuO_3$  and CuO. From that the first

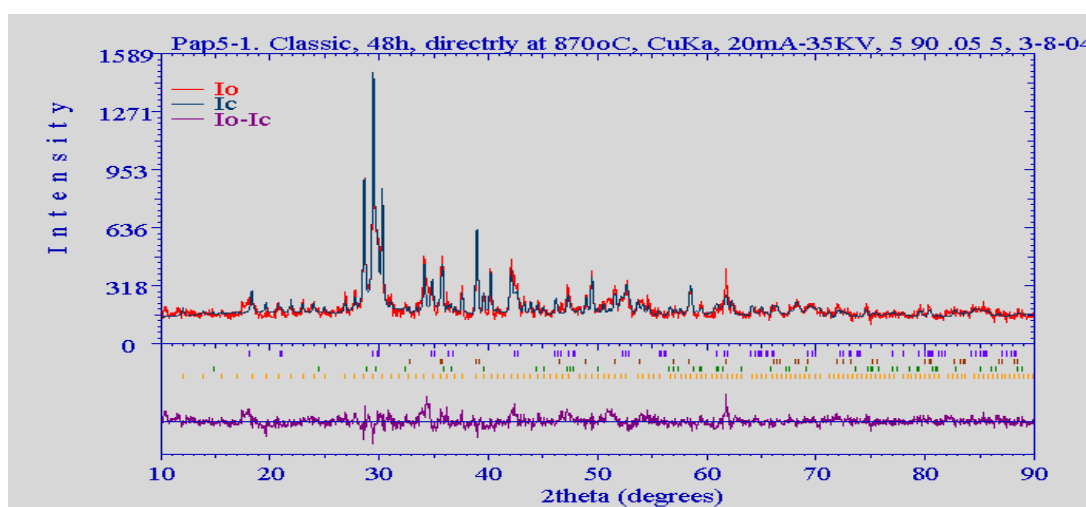


Fig. 3.38

one increases by increasing the  $x$  quantity, taking the maximum value for  $x=1.0$ , while reversely



the second one begins with a large percentage for  $x=0.0$ , to result in a minimum percentage for

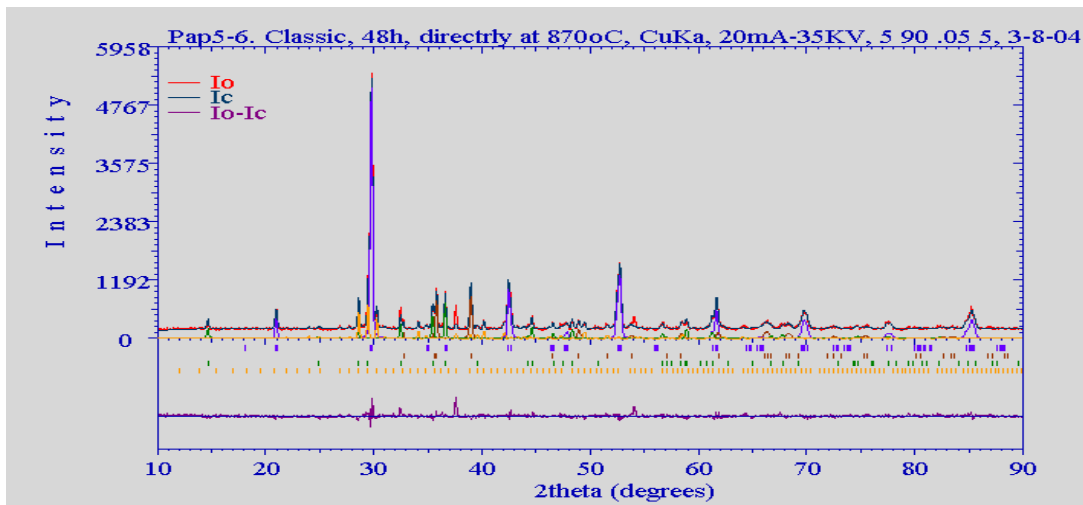


Fig. 3.39

$x=1.0$ .

The phases  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{CuO}$  are in low percentages and are practically unchanged, by increasing  $x$  quantity.

Fig. 3.37 shows the XRD diagrams of the six samples ( $x=0.0, 0.02, \dots, 1.0$ ), while the Fig. 3.38 and 3.39 demonstrate the results of the Rietveld analysis for the two samples, with  $x=0.0$  and  $x=1.0$  respectively

## 5.18 Crystallographic study of compounds produced by heating of mixtures $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ( $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ )

The materials under study constitute a series of five samples corresponding to a general starting chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (where  $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ ). They are a part of oxide-compositions, created from mixtures of oxides (or salts) of component elements Bi, R, Sr, Ca, Cu (R=rare earth), by heating in air, at high temperatures (about 850°-860°C). Similar materials with approximate types (Bi,Pr)-1212, Bi-2212 et al, appear highly interesting, due to their superconductivity at high temperatures [94K for the compounds  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Hg}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Cu}_2\text{O}_{6.6}$  [1] and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.3}\text{Ce}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  [2]]. With this work, the production conditions of materials and the structural properties of produced compounds were studied. Moreover, the percentages of crystal phases into the samples and the distribution of Praseodymium were defined.

The structural study of compounds produced by heating of mixtures corresponding to the general chemical type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ ) are presented in this paper. Powder mixtures with suitable proportions of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  were prepared and heated in air, at a temperature of 850°C, for 24h. The produced samples, after powdering, were reheated also at 850°C, for 48h in air. The X-ray diffraction measurements enabled the study of the phase creation and evolution as a function of the quantity  $x$ . The crystalline phases were characterized, using the PDF2 database. Further, the Powder Profile Analysis (Rietveld's method) was used for the crystallographic study of the samples and exact determination of the structures and phase percentages. Five different crystal phases were defined [ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Pr}_v\text{Ca}_{1-v})\text{Cu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_6\text{Sr}_{6.28}\text{Ca}_{4.72}\text{O}_{22}$ ,  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaO}$ ], the same for all the samples, but with different percentages. For the fifth sample one more phase ( $\text{Bi}_2\text{Pr}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ) was defined. The superconducting compound  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Pr}_v\text{Ca}_{1-v})\text{Cu}_2\text{O}_8$ , with Amaa space group and mean cell parameters  $a=5.4725 \text{ \AA}$ ,  $b=5.4679 \text{ \AA}$  and  $c=30.5225 \text{ \AA}$ , was the main crystal phase and presents a continuous decrease of percentage for  $0.7 \leq x \leq 1.0$

### Composition and Characterization

At first five powder-samples were prepared by mix of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$ , in proportions corresponding to the general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , where  $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$  (Table 1).

The five mixtures (samples 1,2,3,4,5) were heated for 24h in air, at a temperature of 850° C, and then were cooled gradually to room temperature. To homogenize the samples they were repowdered and then reheated, also at 850° C, for 48h, and finally cooled gradually to room temperature. The products were black and had microporous texture. Next, they were repowdered measured, at room temperature, by an X-Ray diffractometer, with Guinier geometry and  $\text{CuK}\alpha$  radiation, in a range of  $2\theta$  from 5 to 100 degrees.

Table 1. Proportions of initial component materials of five samples corresponding to the general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

Sample	Quantity x	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CuO}$
1	0.6	0.70	0.30	2	2	3
2	0.7	0.65	0.35	2	2	3
3	0.8	0.60	0.40	2	2	3
4	0.9	0.55	0.45	2	2	3
5	1.0	0.50	0.50	2	2	3

and

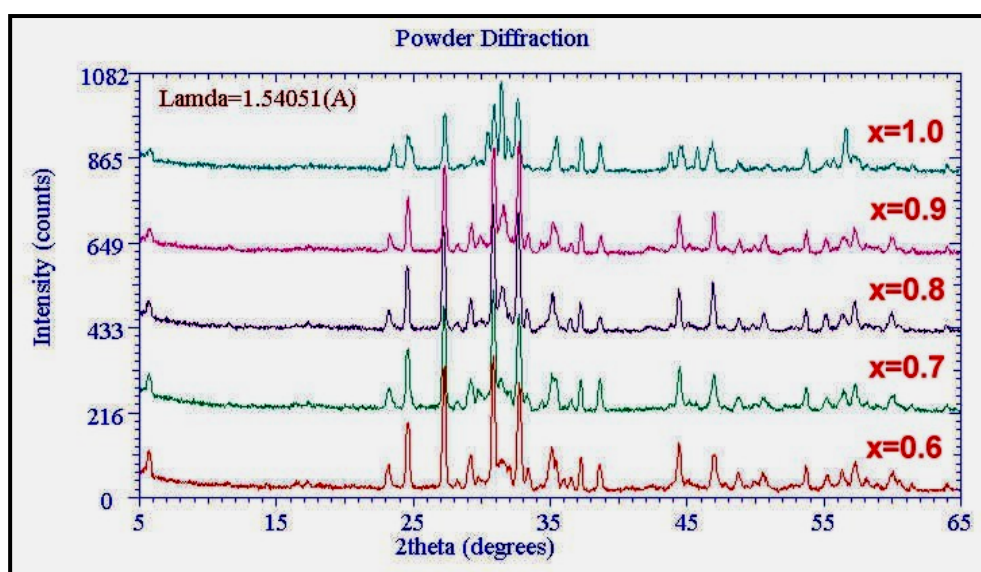


Fig. 3.40 Guinier XRD diagrams of five powder samples with  $\text{CuK}\alpha$  radiation.

The powder XRD diagrams (Fig.1) were plotted and studied by the program PLOTPOW [3]. The samples were characterized by the program EVAWIN [4], which uses the PDF2 [5] database.

Six phases were defined for the five samples. Five of these phases are common for all the samples. As it is shown in the Fig.1, most of the peaks correspond to the main phase, called  $\text{A}=\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Pr}_v\text{Ca}_{1-v})\text{Cu}_2\text{O}_8$  [6]. For this phase, we can easily observe, into the regions  $5.3^\circ\text{-}6^\circ$  or  $26.5^\circ\text{-}27.8^\circ$ , a gradual decrease of intensities, with the increase of x quantity of Pr corresponding to the  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  chemical formula. The peaks in the region  $28^\circ\text{-}30.2^\circ$ , characterize the phase  $\text{B}=\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.9}\text{Ca}_{3.1}\text{O}_{22}$  [7] and present a slight fluctuation of intensities for the samples 1 to 4, but a drastic decrease for the fifth one. The peaks, into the region  $31.0^\circ\text{-}31.8^\circ$ , correspond to the phase  $\text{C}=\text{PrCuO}_4$  [8] and present almost unchanged intensities for the samples 1 to 4. A strong increase of intensity is presented for the fifth sample. The peaks in the region of  $38.2^\circ\text{-}39.0^\circ$ , characterize the phase  $\text{D}=\text{CuO}$  [9], and their intensities present a slight fluctuation. The peaks in the region of  $37.0\text{-}38.0^\circ$ , characterize the phase  $\text{E}=\text{CaO}$  [10] and their intensities present a slight fluctuation. An accessional phase ( $\text{F}=\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ) [2] was defined in the regions  $24.5^\circ\text{-}26.2^\circ$  and  $30^\circ\text{-}31^\circ$  of the fifth sample only. The creation of this phase decreases the intensities

corresponding to the B phase. Detailed information about the defined phases is shown in Table 2.

### Structure determination and refinement

Initial values of the crystal structure parameters (space group, unit cell parameters and atomic coordinates) of the six phases, defined for all the samples, were taken from the bibliography [7] and the ICSD [11] database. The refinement of the structure parameters was carried out by the program DBWSWIN [12], which is an edition of the program DBWS9411 [13] for Windows, based on the profile analysis (Rietveld's method) [14], improved and enhanced by a plotting program (DBWSLOT) and a bond-length bond-angle calculating program (BONDLA), in order to take useful results directly.

Table 2. Chemical formula, space group, number z of chemical units per unit cell and mean unit cell parameters of six phases after Rietveld refinement for the five samples.

Phase	Chemical formula	Space group	z f.u./u.c	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
A	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Pr}_v\text{Ca}_{1-v})\text{Cu}_2\text{O}_8$	$\text{Am}\alpha\alpha$	4	5.4725	5.4679	30.5225	90	90	90
B	$\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.94}\text{Ca}_{3.06}\text{O}_{21.7}$	$\text{P}2_1/\text{c}$	4	11.1838	5.9317	19.9759	90	101.7485	90
C	$\text{PrCuO}_4$	$\text{I}4/\text{mmm}$	2	3.9776	3.9776	12.2006	90	90	90
D	$\text{CuO}$	$\text{C}2/\text{c}$	4	4.6967	3.4276	5.1393	90	99.3976	90
E	$\text{CaO}$	$\text{Fm}3\text{m}$	4	4.8223	4.8223	4.8223	90	90	90
F	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$	$\text{Cmma}$	2	5.5097	5.4868	17.9329	90	90	90

The refinement took place step-by-step, beginning with the first phase, at the end of which the next defined phase was added. At first stages of the crystal structure refinement an overall isotropic temperature factor and unitary populations were used, for all atoms of the samples. In the next stages some of the atom populations in the different phases were refined, step-by-step, keeping stable all the other factors. The final values of the atomic populations have assisted to calculate the correct chemical formula of crystal phases. The chemical formula, the space group, the number z of formulae units per unit cell (f.u./u.c.) and the mean unit cell parameters of the six crystal phases (A,B,C,D,E,F) are given in Table 2. The final percentages (w/w) of these phases in the different samples, as well as the final R-factors are given in Table 3. The atom populations of main phase (A) and their analysis are given in Table 4.

Table 3. R-factors (%) and percentages of phases (% w/w), as defined by Rietveld method for the five samples at T=850°C, for 48h.

Sampl e	Quantity x	A	B	C	D	E	F	Rp	Rwp
1	0.6	56.59	8.10	24.49	5.60	5.22		6.77	9.14
2	0.7	66.24	13.32	7.32	8.01	5.41		6.09	8.29
3	0.8	52.14	7.48	33.48	3.12	3.39		6.42	8.69
4	0.9	45.82	11.18	34.16	4.99	3.85		6.62	8.94
5	1.0	38.71	1.14	21.82	10.51	9.43	18.39	5.78	7.46

Table 4. Atom population parameters of the main phase (A), after Rietveld's refinement for the five samples.

Site	Atom	Populations					Population analysis
		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	
16m	Bi	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	Bi
8l	Sr	0.985	0.945	1.022	1.039	0.993	Sr+Ca for pp<1, Sr+Pr for pp>1
8l	Cu	0.943	0.967	0.970	0.966	0.909	Cu+Ca
4f	Ca	1.968	1.988	2.065	2.106	2.189	Pr +Ca
8h	O <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	O
8h	O <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	O
8l	O <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	O
8l	O <sub>4</sub>	1	1	1	1	1	O

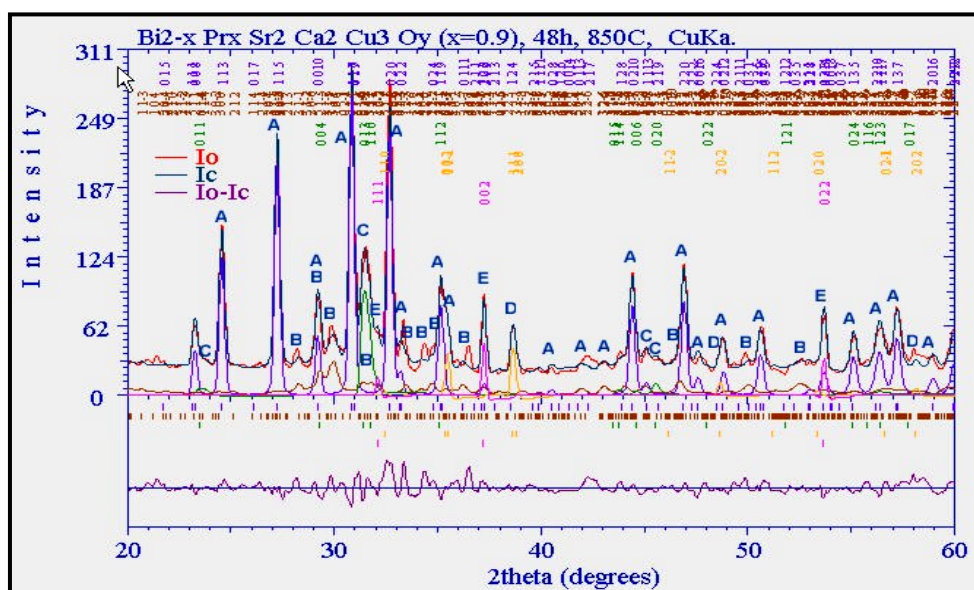


Fig. 3.41 Results of the profile analysis with the Rietveld's method for the sample 4 (x=0.9).

Suggestively, the results of the samples 4 and 5, after the refinement with the powder profile analysis (Rietveld's method), are plotted in Figures 2 and 3, where the diagrams of  $I_o$  and  $I_c$  as functions of the  $2\theta$  angle are shown. The degree of agreement between the  $I_o$  and  $I_c$  is shown with the transposed differential diagram of  $I_o-I_c$ . For better illustration and comprehension of the results, the profiles of the component phases are analytically plotted in the same figures. Moreover the phase indices are recorded as additional assistance.

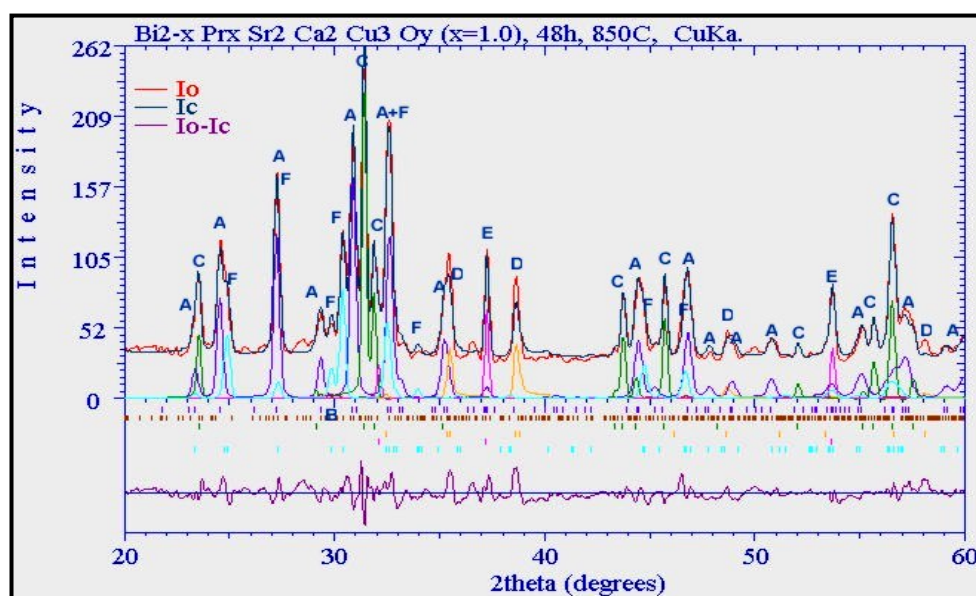


Fig. 3.42. Results of the profile analysis with the Rietveld's method for the sample 5 ( $x=1.0$ ).

### Analysis of the structure and discussion

The characterization of the five samples and their refinement resulted totally in six phases (A,B,C,D,E,F). Five out of the six phases are common in all samples.

The last phase (F) was defined only in the fifth sample. As it is shown in Table 3, the first phase (A) is the main phase, presenting an increase of percentage from 56.59% to 66.24 % for the samples 1 to 2 and then a decrease from 66.24% to 38.71% for the samples 2 to 5. Thus, its maximum percentage corresponds to  $x=0.7$ . The phase structures, as defined after refinement, were similar with these of bibliography, even some variations from these were observed.

The total quantity  $x$  of Pr was considered that is distributed in the Ca positions of phase A as well as in the Ce and (Eu,Ce) positions of the C and F phases, respectively. Further the investigation of distribution of this quantity in the various compounds conduces to the better comprehension of behavior of Pr when it is doped in similar compounds.

As it is shown in Table 4, the Bi and O positions are fully occupied by the corresponding elements. Moreover, the atom populations in the atomic positions of Sr, Cu and Ca are lower or higher than unit. Since all oxygen sites are fully occupied, all the cation sites must also be fully occupied. Therefore, we can conclude that in the positions with a population lower than unit, a partial substitution by some lighter atoms takes place, while in the positions with a population

higher than unit a partial substitution by some heavier atoms takes place. On the base of this conclusion and after the calculations of the population parameters for each of these positions the analytical and sorted chemical formulae of the A phase were obtained for all the samples, as below:

1.  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})_2(\text{Pr}_{0.50}\text{Ca}_{0.50})(\text{Cu}_{0.82}\text{Ca}_{0.18})_2\text{O}_8 = \text{Bi}_2\text{Sr}_{1.94}\text{Pr}_{0.50}\text{Ca}_{0.92}\text{Cu}_{1.64}\text{O}_8$
2.  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})_2(\text{Pr}_{0.51}\text{Ca}_{0.49})(\text{Cu}_{0.89}\text{Ca}_{0.11})_2\text{O}_8 = \text{Bi}_2\text{Sr}_{1.85}\text{Pr}_{0.51}\text{Ca}_{0.86}\text{Cu}_{1.79}\text{O}_8$
3.  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.96}\text{Ca}_{0.04})_2(\text{Pr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Cu}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})_2\text{O}_8 = \text{Bi}_2\text{Sr}_{1.92}\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.65}\text{Cu}_{1.81}\text{O}_8$
4.  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})_2(\text{Pr}_{0.57}\text{Ca}_{0.43})(\text{Cu}_{0.89}\text{Ca}_{0.11})_2\text{O}_8 = \text{Bi}_2\text{Sr}_{1.86}\text{Pr}_{0.71}\text{Ca}_{0.65}\text{Cu}_{1.78}\text{O}_8$
5.  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})_2(\text{Pr}_{0.61}\text{Ca}_{0.39})(\text{Cu}_{0.71}\text{Ca}_{0.29})_2\text{O}_8 = \text{Bi}_2\text{Sr}_{1.97}\text{Pr}_{0.61}\text{Ca}_{1.01}\text{Cu}_{1.41}\text{O}_8$

The analytical chemical formulae of all the samples can be described by the general type  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_u\text{Ca}_{1-u})_2(\text{Pr}_v\text{Ca}_{1-v})(\text{Cu}_w\text{Ca}_{1-w})_2\text{O}_8$ , where  $u=0.93$  to  $0.98$ ,  $v=0.50$  to  $0.61$  and  $w=0.71$  to  $0.90$ . The continuous increase of quantity of Pr is visible, as we go from the sample 1 to 5, or from  $x=0.6$  to  $x=1.0$ , but its rate is lower than that of  $x$ . This fact in addition to the phase percentages allow us to conclude that the remaining quantity of Pr is distributed in some other phases (C and F), as already has been noticed and certified by the refinement.

## **dy of superconducting compounds produced by heating of mixtures $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ )**

The materials under study constitute a series of six samples corresponding to a general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (where  $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ). They are a part of oxide-compositions, which are created from mixtures of oxides (or salts) of component elements Bi, Pb, Sr, Ca, Cu, by heating in air, at high temperatures (about  $850\text{-}860^\circ\text{C}$ ). Materials with similar syntheses [(Bi,Pb)-2212, (Bi,Pb)-2223 et al] and structures appear high temperature superconductivity, with a high critical temperature ( $T_c$ ),  $93\text{K}$  for  $(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{Sr}_{1.81}\text{CaCu}_2\text{O}_{8.716}$  [1] or  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  [2]. The production conditions of materials, the synthesis and the structural properties of produced compounds were studied in this paper. Moreover, the percentages of crystal phases in the samples and the distribution of Pb were defined.

Mixtures with general chemical type  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ) were prepared by suitable proportions of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$ . Then crystalline powder samples were obtained by heating in the air, at a temperature of  $855^\circ\text{C}$ , for 48h and then for other 48h. The study of the phase creation and evolution, as a function of the quantity  $x$ , has taken place by X-ray diffraction measurements. The crystalline phases were characterized using the PDF2 database. Furthermore, the Powder Profile Analysis (Rietveld's method) was used for the crystallographic study of the samples and the exact determination of the structures and phase percentages. Seven crystal phases were defined for all the samples [(Bi,Pb) $_2$ Sr $_2$ CaCu $_2$ O $_{8-d}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.94}\text{Ca}_{3.06}\text{O}_{22}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $(\text{Ca}_{0.69}\text{Sr}_{0.31})\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  and  $\text{BiPb}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ ], five for each of the six samples. The first three phases are common in all the samples. The superconducting compound  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-d}$ , with Amaa space group and mean cell parameters  $a=5.3908 \text{ \AA}$ ,  $b=5.3946 \text{ \AA}$  and  $c=30.7644 \text{ \AA}$ , is the main crystal phase and presents a continuous decrease of percentage for  $0.1 \leq x \leq 0.5$ .

### **Composition-Characterization**

As initial materials for the preparation of six sample-mixtures the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CuO}$  were used, in proportions corresponding to the general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , where  $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$  (Table 1). The six mixtures (samples 1,2,3,4,5,6) were heated for 24h in air, at a temperature of  $850^\circ\text{C}$  and then were cooled gradually to room temperature. To homogenize the samples they were repowdered and then reheated at the same temperature ( $850^\circ\text{C}$ ) for 48h, and finally cooled gradually to room temperature. The products were black and had microporous texture. Next, they were repowdered and measured at room temperature, by an X-Ray diffractometer, with Bragg-Brentano geometry ( $\theta$ - $2\theta$ ) and  $\text{CuK}\alpha$  radiation, in a range 5 to 100 degrees.

The six XRD diagrams (Fig.1) were plotted and studied by the program PLOTPOW [3]. Each of the samples was characterized by the program EVAWIN [4], which uses the PDF2 [5] data base. As it is shown in Figure 1, some regions exist which characterize the different phases and present significant interest. Thus, in the two regions  $17^\circ$ - $18.5^\circ$  and  $31.5^\circ$ - $33^\circ$ , the peaks of which correspond to phase  $\text{F}=\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  [6] present an increase of intensity, with the increase of the quantity  $x$  of  $\text{Pb}$  corresponding to the chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Similarly, an increase with the increase of quantity  $x$  presents the characteristic peak of phase  $\text{C}=\text{CuO}$  [7] (region  $39.5^\circ$ - $40.5^\circ$ ). On the contrary, in the region of  $35.5^\circ$ - $37.3^\circ$ , the peaks characterize the phases  $\text{D}=\text{Cu}_2\text{O}$  [8] and  $\text{E}=(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$  [9] and present a decrease in their intensities. Finally, the peaks in the region  $27.5^\circ$ - $30.5^\circ$ , which characterize the phase  $\text{B}=\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.9}\text{Ca}_{3.1}\text{O}_{22}$  [10], present a slight fluctuation of their intensities. Almost all of the remaining peaks, out of the referred regions, belong to the main phase, called  $\text{A}=(\text{Bi},\text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-d}$  [11]. The phases A, B and C are common in all the samples. The phases D and E observed in the samples 1 to 4 and 1 to 3, respectively, seemed to disappear in the remaining samples, but instead of these the phases  $\text{F}=\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  and  $\text{G}=\text{BiPb}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$  [12] are created in the region  $55^\circ$ - $56^\circ$ . Detailed information about the defined phases is shown in Table 2.

Table 1. Proportions of initial component materials of six samples corresponding to the general chemical formula  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

Sample	Quantity x	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{SrCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{CuO}$
1	0.0	1.00	0.00	2	2	3
2	0.1	0.95	0.10	2	2	3
3	0.2	0.90	0.20	2	2	3
4	0.3	0.85	0.30	2	2	3
5	0.4	0.80	0.40	2	2	3
6	0.5	0.75	0.50	2	2	3

## Structure determination and refinement



Initial values of the crystal structure parameters (space group, unit cell parameters and atomic coordinates) of the seven phases defined for all the samples, were taken from the bibliography [10] and the ICSD [13] database. The refinement of the structure parameters was carried out by the program DBWSWIN [14], which is an edition of the program DBWS9411 [15] for Windows, based on the profile analysis (Rietveld's method) [16], improved and enhanced by a plotting program (DBWSPLOT) and a bond-length bond-angle calculating program (BONDLA), in order to take useful results directly.

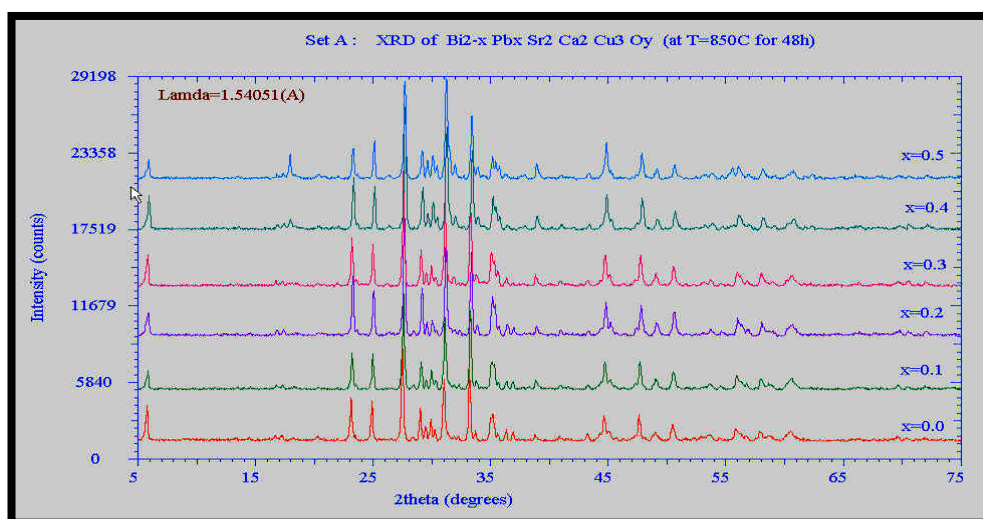


Fig. 5.43. XRD diagrams of six powder samples with  $\text{CuK}\alpha$  radiation.

At the first stage of the crystal structure refinement, for each of the samples, an overall isotropic temperature factor and unitary populations were used. In the next stages the populations of some atoms that belong to the different phases were refined, step-by-step,, keeping stable all the other factors. The final values of the atomic populations have assisted to calculate the correct chemical formula of crystal phases. The chemical formula, the space group, the number  $z$  of formulae units per unit cell (f.u/u.c.) and the mean unit cell parameters of the seven crystal phases (A,B,C,D,E,F,G) are given in Table 2. The final percentages of these phases in the different samples, as well as the final R-factors are given in Table 3. The atom populations of main phase (A) and their analysis are given in Table 4.

Table 2. Chemical formula, space group,  $z$  and mean unit cell parameters of seven phases after Rietveld refinement for the six samples

Phase	Chemical formula	Space group	$z$	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
A	$(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-d}$	$\text{Ama}\alpha$	4	5.3908	5.3946	30.7644	90	90	90
B	$\text{Bi}_6\text{Sr}_{7.94}\text{Ca}_{3.06}\text{O}_{22}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	2	11.1590	5.9065	19.9922	90	101.3491	90
C	$\text{CuO}$	$\text{C2}/\text{c}$	4	4.6826	3.4244	5.1187	90	99.5434	90
D	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Pn}3\text{m}$	2	4.2849	4.2849	4.2849	90	90	90

E	(Ca <sub>0.69</sub> Sr <sub>0.31</sub> )CuO <sub>2</sub>	C2/m	2	5.5664	2.8977	5.8791	90	104.3144	90
F	Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	Pbam	2	5.7929	9.8733	3.4088	90	90	90
G	BiPb <sub>4</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Pm3	2	8.1172	8.1172	8.1172	90	90	90

Suggestively, the results for the sample 6, after the refinement with the powder profile analysis (Rietveld's method), are plotted in Figure 2. In this Figure the diagrams I<sub>o</sub> and I<sub>c</sub> as functions of the angle 2θ are shown. The degree of agreement between I<sub>o</sub> and I<sub>c</sub> is shown with the transposed differential diagram I<sub>o</sub>-I<sub>c</sub>. For better illustration and comprehension of the results, the profiles of the component phases are analytically plotted in the same figures. Moreover the phase indices are recorded as additional assistance.

Table 3. R-factors (%) and percentages of phases (% w/w), as defined by Rietveld method for the six samples at T=850°C, for 48h.

Sample	Quantity x	A	B	C	D	E	F	G	Rp	Rwp
1	0.0	75.08	9.63	2.19	1.91	11.19	-	-	3.64	4.80
2	0.1	83.33	7.18	2.81	2.40	6.29	-	-	3.82	5.00
3	0.2	82.34	4.39	3.34	5.28	4.65	-	-	3.91	5.23
4	0.3	81.11	5.95	5.94	2.83	-	4.17	-	3.80	4.96
5	0.4	80.01	9.29	4.35	0.10	-	6.25	-	3.47	4.77
6	0.5	69.58	9.59	4.14	-	-	13.76	2.94	3.44	4.70

Table 4. Atom population parameters of the main phase (A), after Rietveld's refinement for the six samples.

Site	Atom	Populations						Population analysis
		Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	
16m	Bi	0.489	0.461	0.453	0.467	0.468	0.466	Bi, Bi+Pb
8l	Sr	0.860	0.874	0.838	0.851	0.877	0.915	Sr
8l	Cu	1	1	1	1	1	1	Cu
4f	Ca	1.112	1.098	1.054	1.023	1.071	1.172	Ca +Sr
8h	O <sub>1</sub>	1	1	1	1	1		O
8h	O <sub>2</sub>	1	1	1	1	1		O
8l	O <sub>3</sub>	0.827	0.768	0.696	0.839	0.776	0.808	O
8l	O <sub>4</sub>	1	1	1	1	1		O

### Analysis of the structure and discussion

The characterization of the six samples and their refinement resulted in total in seven phases (A,B,C,D,E,F,G). As it is shown in Table 3, the first phase (A) is the main phase, presenting an increase of percentage from 75.08% to 83.33 % for the samples 1 to 2 and then a decrease from

83.33% to 69.58 % for the samples 2 to 5. Thus its maximum percentage corresponds to  $x=0.1$ . More over, three of the seven phases (A, B and C) are common in all samples. The quantity  $x$  of Pb of the samples 1, 2, 3 ( $x=0,0.1,0.2$ ) is distributed to the Bi positions, substituting the Bi atoms, while, as it seems, in the next three samples ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) the quantity  $x$  is in excess for Bi substitution and creates a new compound, namely the  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ . For the same reason a further compound, namely the  $\text{BiPb}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$ , appears in the last two phases ( $x=0.4, 0.5$ ), which is similar with the structure of  $\text{HoBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5+d}$  [12]. The percentages of the last two phases increase as the quantity  $x$  increases. In a lower range, an increase of the percentage is also observed for the CuO phase. The phase structures, as defined after refinement, were in accordance with those reported in bibliography, with some slight variations.

The total quantity  $x$  of Pb was considered that is distributed in the Bi positions of phase A as well as in the Pb positions of the F and G phases. Further the investigation of distribution of this quantity in the various compounds conduces to the better comprehension of behavior of Pb when it is doped in similar compounds.

As it is shown in Table 4, the copper sites and three of oxygen sites are fully occupied by the corresponding elements. The atom populations in the atomic positions of Bi, Sr and  $\text{O}_3$  are lower of unit, while these of Ca sites are higher of unit for all the samples, included also the first where does not exist Pb. Since the oxygen sites are not all fully occupied, in order to exists electric equilibrium it will be supposed exists respective decrement of total electric charge of cations of these compounds. Therefore, we can conclude that in the positions with population higher of unit (Ca sites) a partial substitution by heavier atoms (Sr) takes place. Besides, since the discrimination between the Bi and Pb is impossible, due to the small difference of their atomic numbers ( $Z_{\text{Bi}} = 83, Z_{\text{Pb}} = 82$ ), the Bi sites can be considered occupied by (Bi,Pb) atoms. Conclusively, the Cu and Ca sites are fully occupied by Cu and (Ca,Sr) atoms, respectively, while the sites of Bi and Sr are partially occupied by Bi or (Bi,Pb) and Sr atoms, respectively. On the base of this conclusion and after the calculations of the population parameters for the Ca sites the analytical and sorted chemical formulae of the A phase were obtained for all the samples, as below:

6.  $\text{Bi}_{1.96} \text{Sr}_{1.72} (\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}) \text{Cu}_2 \text{O}_{7.65} = \text{Bi}_{1.96} \text{Sr}_{1.84} \text{Ca}_{0.88} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.65}$
7.  $(\text{Bi,Pb})_{1.84} \text{Sr}_{1.74} (\text{Ca}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}) \text{Cu}_2 \text{O}_{7.64} = (\text{Bi,Pb})_{1.84} \text{Sr}_{1.86} \text{Ca}_{0.89} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.54}$
8.  $(\text{Bi,Pb})_{1.81} \text{Sr}_{1.66} (\text{Ca}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}) \text{Cu}_2 \text{O}_{7.39} = (\text{Bi,Pb})_{1.81} \text{Sr}_{1.74} \text{Ca}_{0.94} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.39}$
9.  $(\text{Bi,Pb})_{1.87} \text{Sr}_{1.70} (\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}) \text{Cu}_2 \text{O}_{7.67} = (\text{Bi,Pb})_{1.87} \text{Sr}_{1.90} \text{Ca}_{0.97} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.67}$
10.  $(\text{Bi,Pb})_{1.87} \text{Sr}_{1.75} (\text{Ca}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}) \text{Cu}_2 \text{O}_{7.55} = (\text{Bi,Pb})_{1.87} \text{Sr}_{1.83} \text{Ca}_{0.92} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.55}$
11.  $(\text{Bi,Pb})_{1.86} \text{Sr}_{1.83} (\text{Ca}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}) \text{Cu}_2 \text{O}_{7.62} = (\text{Bi,Pb})_{1.86} \text{Sr}_{2.02} \text{Ca}_{0.81} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.62}$

The analytical chemical formulae of all the samples can be described by the general type  $(\text{Bi,Pb})_{2-u} \text{Sr}_{2-v} (\text{Ca}_{1-w}\text{Sr}_w)_2 \text{Cu}_2 \text{O}_{8-d}$ , where  $u=0.04$  to  $0.19$ ,  $v=0.17$  to  $0.34$  and  $w=0.03$  to  $0.19$ .

The increase of the Pb's quantity  $x$  it does not seems to induce considerably the chemical constitution of phase A. It induces however the percentage of phase, which is increased initially from 75.08% to 83.33% (from sample 1 to 2) and then is decreased gradually from 83.33% to 80.01% (from sample 2 to 5), while it drops considerably to the 69.58% for the last sample (sample 6). At the same time the phases B and C remain up to the end presenting a slight fluctuation of their percentages, while the phases D and E are disappeared for  $x>0.3$  and  $x>0.2$ ,

respectively. Moreover the phases F and G which contain some quantity of Pb are appeared for  $x > 0.3$  and  $x = 0.5$ , respectively. This fact means that for  $x > 0.3$  the quantity of Pb is in excess for the phase A and it becomes the reason for the creation of the phases F and G, as already has been noticed and certified by the refinement..

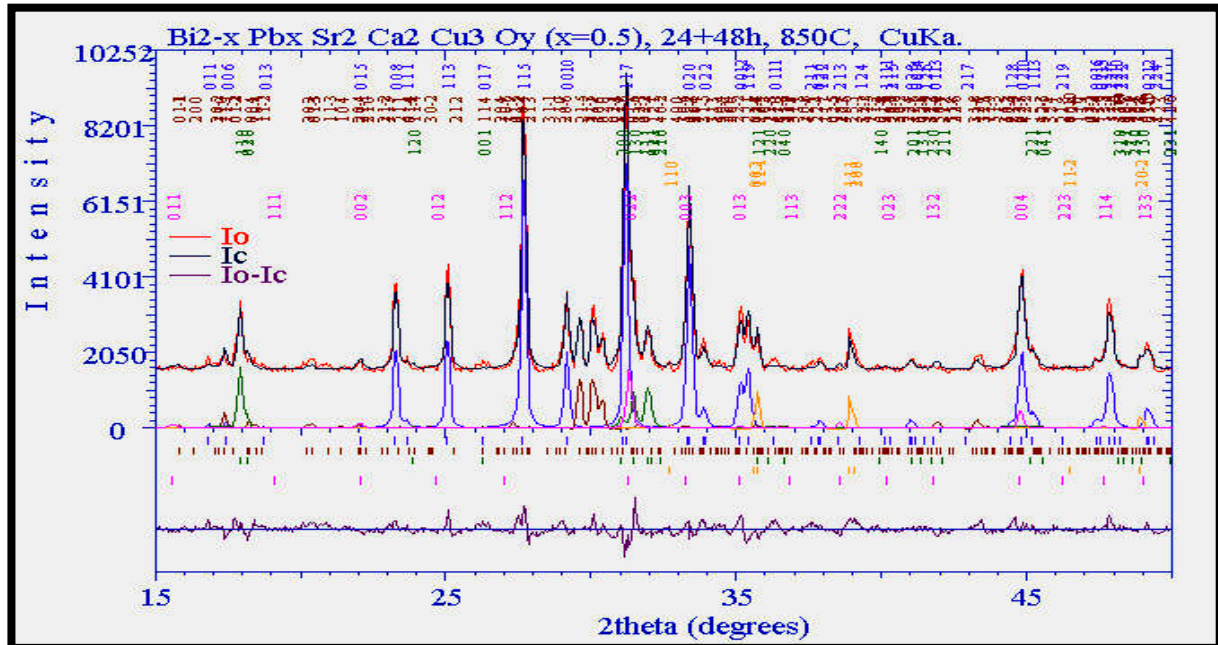


Fig. 5.44. Results of the profile analysis with the Rietveld's method for the sample 6 ( $x=0.5$ ).

## Βιβλιογραφικές αναφορές 5<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

- 5.1 Δημήτρης Ι. Παντελής, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π., *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά, Δομή-Ιδιότητες –Τεχνολογία-Εφαρμογές*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 1996.
- 5.2 N.W.Alcock. *Bonding and Structure. Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*, 1st edition, Ellis Horwood, New York, 1990.
- 5.3 J.D.Doss. *Engineer's Guide to High-Temperature Superconductivity*. 1st edition, Ellis Horwood, New York, 1989.
- 5.4 W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann. *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, Wiley, New York, 1976.
- 5.5 F.H.Norton. *Elements of Ceramics*. 2nd edition, Addison-Wesley, Reading Mass., 1974.
- 5.6 A.C.Stergiou, *MOLW. Molarity Program for Weight elements*, 1992.
- 5.7 *PDF-Powder Diffraction File (1996), (2001)*. A collection of single-phase X-ray powder diffraction patterns in the form of tables of characteristic interplanar spacings and corresponding relative intensities along with other pertinent physical and crystallographic properties **International Centre for Diffraction Data, ICDD. 1996** (<http://www.icdd.com/profile/overview.htm>).
- 5.8 A. C. Stergiou. *EVA. Program for plotting and PDF-spectra comparison* (1992).

- 5.9 International Centre for Diffraction Data, ICDD.** A non-profit scientific organization dedicated to collecting, editing, publishing, and distributing powder diffraction data for the identification of crystalline materials (<http://www.icdd.com>).
- 5.10 Young, R.A.(1993), The Rietveld Method,** Oxford: University Press Chapter 2: "The Early Days: a Retrospective View" by Hugo Rietveld.
- 5.11 Rietveld, H.M.(1967). "Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement."** Acta Crystallogr.,22,151-2.
- 5.12 Rietveld, H.M.(1969). "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures."** J. Appl. Crystallogr. ,2,65-71.
- 5.13 Young, R.A.(1993), The Rietveld Method,** Oxford: University Press. Chapter 2: "The Early Days: a Retrospective View" by Hugo Rietveld.
- 5.14 Taylor, J.C. (2001), Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications,** , Canberra: Sietronics Pty Ltd. (ISBN 0 9750798 0 8).
- 5.15 Y. Massalker, A.N. Sembira, J. Baram Processing characteristics and properties of BiSrCaCuO superconducting glass ceramics prepared by melt-quenching.** JMR Archives Vol.8, p.2445-2457,(1994).
- 5.16 Komatsu, T. et al.; "High-T.sub.c Superconducting Glass Ceramics Based on e Bi-Ca-Sr-Cu-O System";** Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, No. 4 Apr. 1988, pp. 6550-6552.
- 5.17 Minami, T. et al.; "Glass Formation-of High T.sub.c Compound BiCaSrCu.sub.2 O.sub.x by Rapid Quenching"** Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, No. 6, Jun. 1988, pp. L777-L778.
- 5.18 Inoue, A. et al.; "Production of Bi-Sr-Ca-Cu-O Glasses by Liquid Quenching and Their Glass Transition and Structural Relaxation",** Japanese Journal of Applied Physics vol. 27, No. 6, Jun. 1988, pp. 941-943.
- 5.19 Kim, N. et al.; "Preparation, Crystallization & Properties of Rapidly Solidified YBa.sub.2 Cu.sub.3 O.sub.7-8 ";** Materials Letters, vol. 5, No. 10, Sep. 1987, pp. 387-389.
- 5.20 Bhargara, A. et al. "Crystallization of Ba.sub.2 YCu.sub.3 O.sub.x From Glasses in the System BaO-Y.sub.2 O.sub.3 -CuO-B.sub.2 O.sub.3 ";** Extended Abstracts-High-Temperature Superconductors II; Materials Research Society, Apr. 5-9, 1988.
- 5.21 Rao,KJ and Raghavan,Lakshmi S Investigations on Bi-Sr-Ca-Cu-O Glasses: Thermal, Magnetic, and Transport properties.** Journal of Solid State Chemistry 111(1):pp.190-196. (1994).
- 5.22 Noriaki Matsunami, K Matsumoto and Y Takai. Ion irradiation effects on critical temperature of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.** Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 1143–1149. Printed in the UK. Energy Engineering and Science, School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.
- 5.23 Clark G J, Marwick A D, Koch R H and Laibowitz R B 1987 Appl. Phys. Lett. 51 139.**
- 5.24 Linker G, Geerk J, Kroener T, Meyer O, Rammel J, Smithey R, Strehlau B and Xi X X 1991 Nucl. Instrum. Methods. B 59/60 1458.**
- 5.25 Y. Wang, P. Bennema, L. W. M. Schreurs, J. Wnuk and P. van der Linden. Crystal growth and surface morphology of Pb, Bi, Sr, Ca, Cu, O, high T<sub>c</sub> superconductors** Journal Applied Physics A: Materials Science & Processing Springer Berlin / Heidelberg Volume 52, Number 5 / May, 1991,p. 348-352.
- 5.26 V.G. Bessrgenev, A.A.A.Kamarzin, H.Bach and M.O. Klimenkov. Phase diagram of the superconductor Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> near its melting point.** Supercond.Sci.Technol. **5** (1992) p.440-443.
- 5.27 Hauck J.,Bickmann K.,Bischof B.,Ipta S. and Wurtz E.M. 1988 Physica C 152, 461.**

- 5.28 Claus Falter and Frank Schnetgoke. Infrared and Raman-active modes of Bi-based cuprate superconductors calculated in a microscopic model.** Institute of Physics Publishing .Journal of Physics Condensed Matter. J.Phys. Conden.Matter **15** (2003) p. 8495-8511.
- 5.29 Hiroshi Maeda, Yoshiaki Tanaka, Masao Fukutoma and Toshihisa Asano. A New High T<sub>c</sub> Oxide Superconductor without a Rare Earth element.** Japanese Journal of Applied Physics, **27(2)**, L209-10 (1988).
- 5.30 H.M.Rietveld.** Powder profile analysis. J. Aplied Cryst. **2**, 65-71 (1969).
- 5.31 ICSD-Inorganic Crystal Structure Database** (1996). Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, and the U.S. Department of Commerce, (2002).
- 5.32 A.A. Levin, Yu I. Smolin, Yu F. Shepelev. Modulated structure of superconducting Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> single crystal.** Zhurnal Neorganicheskoi Khimi **38**, 1755-66(1993).
- 5.33 A.C.Stergiou, PLOT-POW Program for Plotting data.** 1992.
- 5.35 A.C.Stergiou. ANAG-EVA-program for powder profile plotting and PDF-spectra Comparison** (1992).
- 5.35 Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S. & Paiva-Santos C.O. DBWS-9411-program,** for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns (1995).
- 5.36 Hervieu M., Michel C., Domenges B., Laligant Y., Lebail A., Ferey G. & Raveau B. Electron microscopy study of the superconductor Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.** Modern Physics Letters B (1988) 491-500.
- 5.37 Zhou X.J., Wu F., Yin B., Liu W., Dong C., Li J.W. Zhu W.J., Jia S.L., Yao Y. S. & Zhao Z.X. A.A. Superconductivity in the Infinite-layer Sr<sub>1-x</sub>CuO<sub>2</sub> System Prepared Under High Pressure.** Physica C (1994), 311-320.
- 5.38 Mexmain J. Contribution a l'etude du Ferrite Cuivreux et de ses Solutions solides avec le Ferrite cuivrique.** Ann.Chim., Paris (1971), 297-308.
- 5.39 Klein S. & Weitzel H. Pernod-ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturparametern aus Neutronenbeugnungspulverdiagrammen.** J. of Appl. Cryst. (1975) 54-59.
- 5.40 Brese N.E., O'Keeffe M., Ramakrishna B.L. and von Dreele R.B. Low- Temperature Structures of CuO and AgO and Their Relationships to Those of MgO and PdO.** J. of Sol. Stat. Chem. (1990) 184-190.
- 5.41 Majewski, B. Hettich and K. Schulze. The phase equilibria of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.** Physica C **185-189** (1991) 469-470.
- 5.42 H. Leligny, S. Durcok and P. Labbe, M. Ledesert and B. Raveau X-ray investigation of the incommensurate modulated structure of Bi<sub>2.08</sub>Sr<sub>1.84</sub>O<sub>6.8</sub>.** Acta Crys. (1992), **B48**, 407-418.
- 5.43 X.B. Kan and S.C. Moss. Four-dimentional crystallographic analysis of the incommensurate modulation in a Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> single crystal.** Acta Crys. (1992), **B48**, 122-134.
- 5.44 J.M. Tarascon, Y. Le Page, P.Barboux, B.G. Barley, L.H. Greene, W.R. McKinnon, G.W. Hull, M. Giroud and D.M. Hwang. Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase Bi<sub>4</sub>(Sr,Ca)<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>16+x</sub>.** Physical Review B (1988), **37(16)**, 9382-9389.
- 5.45 H. Deng, C. Dong, H. Chen, F. Wu, S.L. Jia, J.C. Shen, Z.X. Zhao. Structural refinement of RE ACu O from powder X-ray diffraction data (RE=La, Nd, A= Sr, Ca).** Physica C (1999) 313, 285-293.

- 5.46 A. C. Stergiou. **PLOTPOW**, win-program for powder diffraction plotting and study. Applied Physics Lab., Department of Physics, Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece, (1999).
- 5.47 A. C. Stergiou. **EVAWIN**, win-program for powder diffraction plotting and study. Applied Physics Lab., Department of Physics, Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece, (2000).
- 5.48 J. Gopalkrishnan, M.A. Subramanian, C.C. Torardi, J.P. Attfield, A.W. Sleight. **Properties and Structures of R<sub>2-x</sub> A<sub>x</sub> Cu O<sub>4</sub> Phases: R=La, Pr and Nd ; A=Sr, Pb and Cd.** Materials Research Bulletin (1989) 24, 321-330.
- 5.49 Y. Miyazaki, N.C. Hyatt, M. Slaski, I. Gameson, P.P. Edwards. **Crystal structure and magnetic properties of the quasi-one-dimensional compound (Ca<sub>1-x</sub> Y<sub>x</sub>)<sub>0.82</sub> CuO<sub>2</sub> prepared at room pressure.** Chemistry : A European Journal (1999) 5, 2265-2269.
- 5.50 S. Asbrink, L. J. Norrby. **A Refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional E.s.d. 's.** Acta Crystallographica B (1982) 24, 1968-38.
- 5.51 A. Podlesnyak, A. Mirmelstein, V. Bobrovskii, V. Voronin, A. Karkin, I. Zhdakhin, B. Goshchitskii, E. Midberg, V. Zubkov, T. D' yachkova, E. Khlybov, J\_Y Genoub, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Henggeler, A. Furrer. **New elaboration technique, structure and physical properties of infinite-layer Sr<sub>1-x</sub> Ln<sub>x</sub> Cu O<sub>2</sub> (Ln=Nd, Pr).** Physica C: Superconductivity(1996) 258, 159-168.
- 5.52 L. Desgranges, D. Grebille, G. Calvarin, G. Chevrier, N. Floquet, J-C Niepce. **Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide : Ca(OH)<sub>2</sub>.** Acta Crystallographica B (1993) 49, 812-817.
- 5.53 M.T. Weller, D.R. Lines. **Structure and Oxidation State Relationships in Ternary Copper Oxides.** Journal of Solid State Chemistry (1989) 82, 21-29.
- 5.54 Taylor, J.C.(2001), **Rietveld made easy: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications**, , Canberra: Sietronics Pty Ltd.
- 5.55 A. C. Stergiou. **DBWSWIN**, win-program for powder profile analysis. Applied Physics Lab., Department of Physics, Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece, (2000).
- 5.56 R. A. Young. **DBWS-9411**, program, for Powder profile analysis (1994).
- 5.57 Schwer H., Karpinski J., Conder K., Lesne L., Rossel C., Morawski A., Lada T., Paszewin A. **X-ray single-crystal structure refinement of the 129K superconductor Hg<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub> Ba<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10+d</sub>.** Physica C (Amsterdam), 243, (1995), 10-18.
- 5.58 Karpinski J., Schwer H., Molinski R., Meijer G.I., Conder K., Kopnin E.M., Loehle J., Rossel C., Zech D., Hofer J., Wisniewski, A., Puzniak R. **High pressure synthesis and properties of HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2+d</sub>, Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>6+n</sub>O<sub>14+n</sub>, Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> and Sr<sub>0.73</sub>CuO<sub>2</sub> crystals.** Studies of High Temperature Superconductor 24, (1997), 165-202.
- 5.59 Kipka R, Mueller-Buschbaum H. **Ueber Oxocuprate. XX. Ein Erdalkalioxocuprat(II) mit geschlossenen Baugruppen: BaCuO<sub>2</sub>.** Zeit. fuer Naturforschung, B. Anorganische Chemie, Organische Chemie (2,1947-32,1977).
- 5.60 L. Desgranges, D. Grebille, G. Calvarin, G. Chevrier, N. Floquet, J-C Niepce. **Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide : Ca(OH)<sub>2</sub>.** Acta Cryst. B (1993) 49, 812-817.
- 5.61 Oswald H.R., Reller A., Schmalle H.W., Dubler E. **Structure of copper(II) hydroxide, Cu(OH)<sub>2</sub>.** Acta Cryst. C, 46, (1990), 2279-2284.
- 5.62 Thornton G., Jacobson A. J. **A powder neutron diffraction determination of the structure of BaPbO<sub>3</sub> at 4.2K.** Materials Research Bulletin, 11 (1976) 837-842.





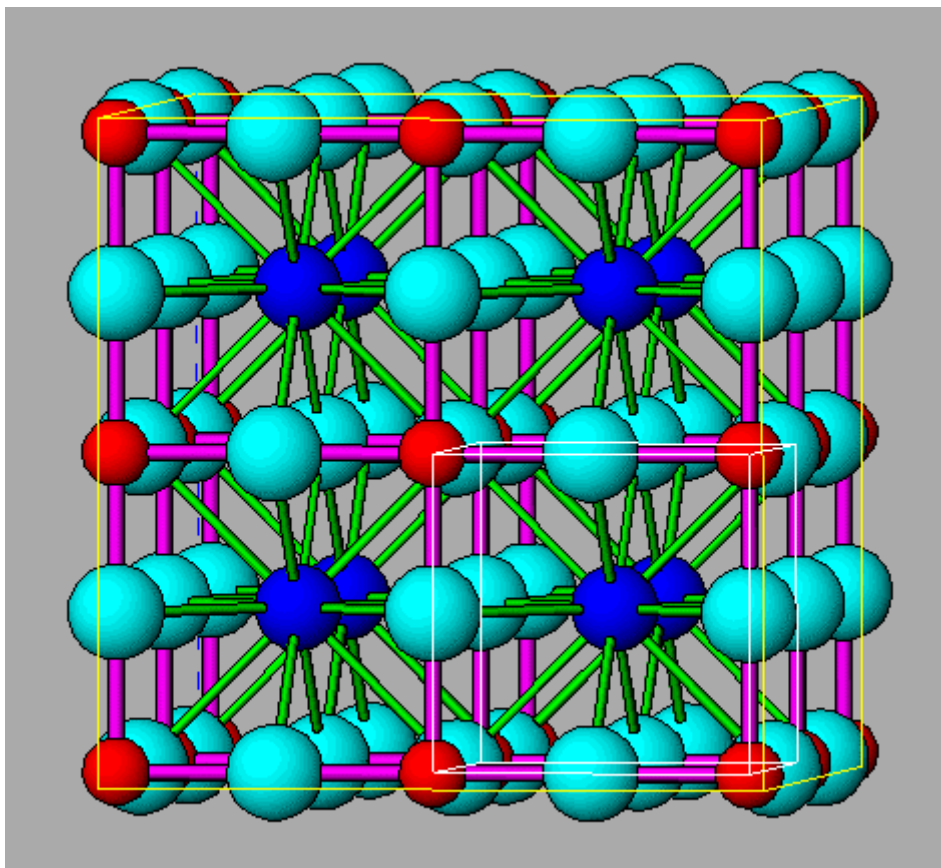
- 5.79** Siegrist, T.;Zahurak, S.M.;Murphy, D.W.;Roth, R.S. The parent structure of the layered high-temperature superconductors. *Nature (London)* **334**, (1988), 231-232.
- 5.80** Cheng, T.-Z., Lu, J., Yao, L.-Z., Shi, L., Lei, Y.-T., Zhou, G., Zhang, Y.;Chen, Z.-Y.;Qian, Y.;Li, Z.-R. Crystal structures of  $(\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{CuO}_2$  and  $(\text{Ca}_{0.89}\text{Sr}_{0.11})_2\text{CuO}_3$ . *Diwen Wuli Xuebao* (1990), **12**(4), 272-275.
- 5.81** Weller M. T., Lines D. R. Structure and oxygen stoichiometry in  $\text{BaCuO}_{2+x}$ . *J. of the Chemical Society. Chem. Communications* (1989) 484-485.
- 5.82** Hjorth M., Hyldtoft J. Crystal structure of dicalcium cuprate,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ . *Acta Chemica Scandinavica* **44** (1990), 516-518.
- 5.83** Asbrink S., Norrby L. J. A Refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional E.s.d. 's. *Acta Crystallographica B* **24** (1982), 1968-38.
- 5.84** Oftebal I. Die Gitterkonstanten von  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSe}$ ,  $\text{CaTe}$ . *Zeit. fuer Physikalische Chemie (Leipzig)* **128** (1927) 135-158.





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Δομή Περοβσκίτη



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη διατριβή αυτή παρασκευάστηκαν νέες σειρές υπεραγωγίων υλικών και μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους. Ο στοιχειομετρικός τύπος των ενώσεων που μελετήθηκαν ανήκει στις σειρές των ενώσεων που έχουν τον γενικό τύπο  $A_x B_y C_z D_w O_\phi$ , όπου **A,B,C,D** είναι στοιχεία μετάλλων ή και συνδυασμοί τους. Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται παράγωγα της ευρύτερης οικογένειας ενώσεων του τύπου  $M_x O_\phi$ , όπου **M** είναι το μέταλλο ή τα μέταλλα που αντιστοιχούν αφού αντί για ένα μπορούμε να έχουμε 2,3,4 μέταλλα, δηλ  $M = A_x B_y C_z D_w$ .

Η αναλογία σαφώς που θα αποκτηθεί στην ένωση είναι η ενδεδειγμένη αφού υπόκειται σε επεξεργασία από κατάλληλο πρόγραμμα. Οι παρατηρήσεις μας θα έχουν ως άξονα τρία κυρίως ζητήματα:

- **Τα γενικά χαρακτηριστικά της παρασκευής και οι επιτυχημένες σειρές υπεραγωγών** καθώς και **νέες συνθήκες παρασκευής** γιατί εκεί που απαιτείτο πολυήμερος σχεδιασμός, παλαιότερα σήμερα απλοποιούμε τις διαδικασίες προσφέροντας νέες τεχνικές θέρμανσης.
- **Τα χαρακτηριστικά επίπεδα δομών** που δημιουργούν συνήθως οι Υπεραγωγοί που παρασκευάσαμε.
- **Η χρησιμότητα των υλικών** των υπεραγωγών αφού σήμερα εκτός της προαγωγής της επιστήμης σε νέες ανακαλύψεις και κυρίως **εφαρμογές**, βρίσκουμε **νέες δομές** και συνθήκες παρασκευής εκεί που απαιτείτο πολυήμερος σχεδιασμός.

## ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΠΙΤΥΧΗΜΕΝΕΣ ΣΕΙΡΕΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΩΝ

Στο ζήτημα των **χαρακτηριστικών της παρασκευής** θα πρέπει να σημειωθεί ότι έγινε συγκριτική μελέτη δειγμάτων ίδιας σύνθεσης, παρασκευασμένων με διαφορετικούς τρόπους, με θέρμανση σε συμβατικό φούρνο και σύντηξη με φούρνο μικροκυμάτων. Παρατηρήθηκε εξαιρετική ομοιότητα προϊόντων θέρμανσης που όμως έχουν μεγάλη διαφορά σε ώρες λειτουργίας της μεθόδου θέρμανσης (άρα συμφέρουσα η μέθοδος που είναι οικονομικότερη σε ώρες λειτουργίας των φούρνων δηλ η μικροκυματική μέθοδος).

Έτσι στους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης έχουμε χρόνους θέρμανσης, 300φορές μεγαλύτερους από τον χρόνο που απαιτείται, στην σύντηξη με τον φούρνο μικροκυμάτων. Εξαιρετικά σημαντική παράμετρος στις υπεραγωγίμες ενώσεις είναι και η θερμοκρασία παρασκευής, ψύξης και η μέθοδος που ακολουθείται.

**Η θερμοκρασία παρασκευής κάθε υπεραγωγού**, καθορίζεται από τα υλικά που τον αποτελούν και στα υλικά που μελετήσαμε αφορούσε το **θερμοκρασιακό εύρος των 600°C - 1.100°C**, περίπου χωρίς όμως να αποκλείουμε ότι πολλές φορές ξεπεράσαμε τα όρια αυτά για να μελετήσουμε και έξω από αυτά την συμπεριφορά των υλικών και της μορφολογίας τους.

Η **διαδικασία ψύξης** από την θερμοκρασία ψήσιματος, στην θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας της διαδικασίας παρασκευής, αφού σύμφωνα με τις παρατηρήσεις μας, η πορεία της σταδιακής ψύξης πρέπει να ακολουθείται για την ορθή ομογενοποίηση και συσσωμάτωση του υλικού.

Σημαντική παράμετρος στην παραγωγή των υπεραγωγίων ενώσεων είναι και η **οικονομικότητα της μεθόδου** που ακολουθείται καθώς και **το χρονικό διάστημα που**

**απαιτείται** για την παραγωγή του υλικού. Κάθε επιπλέον χρόνος είναι επιβαρυντικός για την βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου αφού εκεί ο χρόνος είναι βασικός απαραίτητος παράγοντας επιλογής της μεθόδου.

Οι επιτυχείς σειρές υπεραγωγών είναι οι:

Σειρά του συστήματος **Bi-Sr-Ca-Cu-O** με διάφορες αναλογίες των συστατικών.

Στο ίδιο σύστημα **Bi-Sr-Ca-Cu-O** έγινε μερική ή ολική υποκατάσταση των Bi, Sr με Ba, Pb.

Σειρά με γενικό τύπο **(Bi<sub>2-x</sub>R<sub>x</sub>)-Sr-Ca-Cu-O** όπου R είναι μια σπάνια γαία και x = 0.0, 0.1... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **(Bi<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10</sub>** με x=0.0, 0.2... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **(Bi<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>)Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>** με x=0.6, 0.7... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub>** με x=0.0, 0.2... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>9+d</sub>** με x=0.0, 0.2... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub>** με x=0.0, 0.2... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **(Ba<sub>3-x</sub>Pb<sub>x</sub>)Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9+d</sub>** με x=0.0, 0.2... ,1.0.

Σειρά με γενικό τύπο **Ba<sub>3-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>9+d</sub>** με x=0.0, 0.2... ,1.0.

Σειρά του συστήματος **Ba-Pb-Ca-Cu-O** με διάφορους συνδυασμούς για θερμοκρασία 870°C .

Σειρά με γενικό τύπο **Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>** με x=0.0, 0.1..., 0.5

Σειρά με γενικό τύπο **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>** με αντικατάσταση του **Ca** και **Sr** από το **Zn**.

Σειρά με γενικό τύπο **Bi-Sr-Ca-Cu-O** όπου έγινε συγκριτική μελέτη δειγμάτων ίδιας σύνθεσης, παρασκευασμένων με διαφορετικούς τρόπους, με θέρμανση σε συμβατικό φούρνο και σύντηξη με φούρνο μικροκυμάτων.

Σειρά με γενικό τύπο **Bi-Cd-Ca-Cu -O** όπου επίσης έγινε συγκριτική μελέτη δειγμάτων ίδιας σύνθεσης, παρασκευασμένων με τους δύο ανωτέρω τρόπους.

Εξαιρετικά σημαντική παράμετρος στις υπεραγωγίμες ενώσεις είναι και η **θερμοκρασία παρασκευής, ψύξης και η μέθοδος που ακολουθείται.**

**Η θερμοκρασία παρασκευής** κάθε υπεραγωγού, πρώτα από όλα καθορίζεται από τα υλικά που τον αποτελούν και στα υλικά που μελετήσαμε αφορούσε το θερμοκρασιακό εύρος των 600-1100°C.

Σημαντικός παράγοντας της διαδικασίας παρασκευής αναδεικνύεται και η **διαδικασία ψύξης** στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σχετικές παρατηρήσεις για γρήγορη ψύξη κατέληξαν σε συμπεράσματα κακής ποιότητας υλικού, χαμηλής συνεκτικότητας σε κόκκους και γενικότερα προβλημάτων στην ποιότητά του. Συνήθεις **ρυθμοί ψύξης** είναι οι 60 έως 100°C/h για να συμβεί καλύτερα η διάχυση του οξυγόνου και να σχηματιστεί η σταθερή δομή. Βέβαια εκεί ελοχεύει ο κίνδυνος ένα οξείδιο να αποκτήσει βασική συμπεριφορά δηλ να γίνει το CaO,Ca(OH)<sub>2</sub> δηλ να απορροφήσει την υγρασία του περιβάλλοντος. Μέθοδος διορθωτική είναι η παραμονή του υπεραγωγίμου υλικού σε θερμοκρασία 200-300°C,για λίγες ώρες ως ότου η υγρασία εξαερωθεί και το υπεραγωγίμο υλικό αποκτήσει δομή που δεν επηρεάζεται και δεν προσροφά άμεσα την υγρασία,για λιγότερες ανεπιθύμητες προσμίξεις στο τελικό υλικό.

Εξαιρετικά σημαντική παράμετρος στις υπεραγωγίμες ενώσεις είναι **και η μέθοδος που ακολουθείται και πρέπει να ελεγχθεί οικονομικά για την επιλογή της καθώς και το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την παραγωγή του υλικού.**

Σήμερα οι μέθοδοι για την σύνθεση των υπεραγωγών είναι οι συνήθεις (conventional methods) όπως: η συμβατική θέρμανση στον φούρνο και οι μη συνήθεις ή μη συμβατικές που είναι οι: φίλμς με εναπόθεση συστατικών [1], λεπτών φίλμς τεχνολογία [2], μεταλλουργική σειρά

σύνθεσης [3], λεπτά φιλμς με εναπόθεση sol-gel διαδικασία σε διαφορετικά υποστρώματα [4], εξάτμιση λόγω θέρμανσης [5], εναπόθεση σε μορφή spray [6], εναπόθεση σε films από την μέθοδο spray pyrolysis [7], αντίδραση στερεάς κατάστασης [8], εναπόθεση από laser σε φιλμς [9], sol-gel διαδικασία [10], συνθέσεις από την (άμεση) in situ spray μέθοδο πυρόλυσης [11]. Στα πλαίσια αυτής της διατριβής, επιτύχαμε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Φυσικής να εφαρμόσουμε μία μη συμβατική μέθοδο την μέθοδο του φούρνου μικροκυμάτων (microwave oven) με εξαιρετικά καλά αποτελέσματα σε νέους σύντομους χρόνους θέρμανσης και κυρίως απλότητας και αμεσότητας των μετρήσεων που είναι και το βήμα για τις επόμενες μετρήσεις των ακτίνων X, κλπ.

## ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΟΜΩΝ

Τα επίπεδα δομών που δημιουργούν συνήθως οι Υπεραγωγοί που παρασκευάσαμε εξαρτώνται από τα στοιχεία που εισάγουμε στις ενώσεις που θέλουμε να δημιουργήσουμε. Αυτά τα επίπεδα είναι αποκλειστικά υπεύθυνα για την επιτυχία ή όχι της ένωσης όσον αφορά την υπεραγωγιμότητα.

Η αντικατάσταση ατόμων είναι μία μέθοδος που βελτιώνει συχνά τις ιδιότητες των ενώσεων (μαγνητικές ή άλλες) και ένας από τους συμπληρωματικούς στόχους της διατριβής αυτής. Επιπρόσθετα επιδιώχθηκε η εξαγωγή πληροφοριών για την εισαγωγή **στοιχείων πχ της δεύτερης κύριας ομάδας ΙΙΑ, του Περιοδικού Πίνακα, ή και σε άλλες ομάδες του Π.Π., σε υπεραγωγούς.**

IIA
2
4
Be
12
Mg
20
Ca
38
Sr

Για κάθε στοιχείο της ομάδας πχ για το **Be, Mg, Ca** ή το **Sr**, παίρνουμε υπόψιν μας την σειρά του στην 3<sup>η</sup> περίοδο, του Π.Π. (Περιοδικού Πίνακα), το μικρό ατομικό βάρος του που είναι πχ για το Mg, το A.B.=24.3050 και το Z του 12. Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο του είναι:  $K_2L_8M_2$  και η μικρή του ατομική ακτίνα έχει σημασία στην εσωτερική τοποθέτησή του σε σχέση με τα επίπεδα CuO ή του CuO<sub>2</sub>.

Το ίδιο φυσικά ισχύει και για το στοιχείο **Ca**, αφού αυτό έχει επιπλέον μία στοιβάδα σε σχέση με το μαγνήσιο και 8 επιπλέον ηλεκτρόνια. Εξίσου εύκολη είναι η εισαγωγή του **Ca** καθώς και του επόμενου στοιχείου της ομάδας του **Sr**.

Όμοια εξετάσαμε και την συμπεριφορά των άλλων στοιχείων της 2<sup>ης</sup> Ομάδας του Π.Π., όπως τα στοιχεία **Be, Ca, Sr, Ba**, εκτός από το **Ra**.

Επίσης τα στοιχεία της **IB ομάδας του Περιοδικού Πίνακα (Cu, Ag, Au-με Z ίσο με 29, 47, 79)**, τα στοιχεία της **ΠΒ ομάδας του Περιοδικού Πίνακα (Zn, Cd με Z ίσο με 30, 48)** καθώς και της σειράς των λανθανιδών (La, Ce, Pr, Nd με Z ίσο με 57, 58, 59, 60) εξετάστηκαν με στόχο την ανίχνευση ιδιοτήτων που να δίνουν στα στοιχεία αυτά την ταυτότητα στοιχείων υπεύθυνων για Υπεραγωγιμότητα.

Το αποτέλεσμα ήταν η εξαγωγή συμπερασμάτων που πιθανά να έχουν εφαρμογή γενική για κάθε ένωση που εκτός από το ιστορικό της παρασκευής της προστίθεται υλικό με την μορφή οξειδίου, άλατος ή άλλης μορφής.

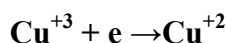
Συγκεκριμένα παρατηρήσαμε ότι το CuO εμφανίζεται ως το οξείδιο που ευθύνεται για πολλές υπεραγωγίμες ενώσεις που παρασκευάσαμε στο Εργαστήριο όπως η σειρά του συστήματος με γενικό τύπο: **Bi-Sr-Ca-Cu-O, ή  $Bi_2CaSr_2Cu_yO_8$ ,  $Nd_xCa_{1-x}CuO_{2+\delta}$  με  $(x=0.0, 0.1, \dots, 0.5)$  Ba-Pb-Ca-Cu-O, Ba-Pb-Ca-Cu-O,  $Ba_xSr_{1-x}CuO_2$   $(x=0.1, \dots, 0.5)$ ,  $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$   $(x=0.0, 0.1, \dots, 0.5)$ .** Όμως παρόλα αυτά αν αυξηθούν τα άτομα του Cu



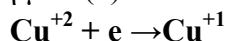
κατά 1, τότε έχουμε  $\text{Cu}_2$ , αν αυξηθούν κατά 2 έχουμε  $\text{Cu}_3$  κλπ. Δημιουργείται έτσι ένα σύμπλεγμα ατόμων που γύρω από το στοιχείο Cu, το πλήθος άτομα του συνδέεται με άλλα άτομα συνήθως μέταλλα και δημιουργούν ενώσεις με υπεραγωγίμες ιδιότητες, **Στο** με γενικό τύπο  $\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_{2+\delta}$  με ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ) το  $-\text{Cu}_2-\text{O}_8$  έχουμε x άτομα του  $\text{Nd}_x$ , (1-x) άτομα Ca, και ένα άτομο του στοιχείου Cu.

Τα επίπεδα του **CuO**, είναι καθαρά υπεύθυνα για την ενσωμάτωση σε κάθε μία προηγούμενη περίπτωση των άλλων οξειδίων όπως και του  $\text{BiO}$ , και του  $\text{BaO}$ . Η γεωμετρία του μορίου του **CuO**, είναι αυτή που παίζει τον κυρίαρχο ρόλο στην σταθεροποίηση των υπεραγωγίμων ενώσεων. Η μοναδικότητα του ιόντος του **Cu**, θα πρέπει να τονιστεί αφού σε υγρή φάση το Cu έχει σθένος +2 δηλ είναι το  $\text{Cu}^{+2}$ .

Έτσι ενεργειακά το ιόν του χαλκού είναι εξαιρετικά υψηλά, και το ενεργειακό του χάσμα που είναι  $E(0) = 2.4\text{eV}$ , είναι πολύ ψηλό. Επίσης και η αντίδραση που εύκολα πραγματοποιεί αφορά την απορρόφηση ενός ηλεκτρονίου, e και την μετατροπή του στο σταθερό ιόν  $\text{Cu}^{+2}$ .



Αντίθετα, το ενεργειακό του χάσμα για την μετατροπή του ιόντος χαλκού  $\text{Cu}^{+2}$  σε  $\text{Cu}^{+1}$ , μονοσθενή είναι πολύ μικρότερη και ίση με  $E(0) = -0.15\text{eV}$ .



Κατά την αντικατάσταση στοιχείων πχ όπως του  $\text{Ca}^{+2}$ , ανάμεσα σε στρώματα του  $\text{CuO}_2$ , παρατηρούμε ότι τελικά το Tc αυξάνεται.

## Η ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΩΝ ΥΠΕΡΑΓΩΓΩΝ

**Η χρησιμότητα των υλικών** των υπεραγωγών, με τις δομές που έχουμε επεξεργαστεί στην παρούσα διατριβή φαίνεται αφού η αύξηση του Tc δεν είναι απλά μία απαίτηση των καιρών αλλά αγωνιώδες ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί. Το γιατί εναπόκειται στις τεράστιες εφαρμογές των υπεραγωγών και στις καθημερινές ανακαλύψεις υλικών ολοένα και μεγαλύτερης κρίσιμης θερμοκρασίας.

Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής πρώτα από όλα εναπόκειται στην μικροκυματική νέου τύπου θέρμανση εισάγει και στον εξαιρετικά μικρό χρόνο που απαιτεί για την παρασκευή των υπεραγωγίμων υλικών.

Επιπλέον η συμβολή της στην έρευνα νέων υπεραγωγίμων ενώσεων δίνεται από τα συμπεράσματα που εξάγονται αβίαστα στην μελέτη των στοιχείων της **IB ομάδας** του **Περιοδικού Πίνακα** (Cu, Ag, Au) των στοιχείων της **IIB ομάδας** του **Περιοδικού Πίνακα** (Zn, Cd, Hg με Z ίσο με 30, 48) καθώς και της σειράς των λανθανιδών (La, Ce, Pr, Nd, όπως οι υπόλοιπες λανθανίδες: Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

## ΘΕΜΑΤΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΜΕΛΕΤΗΣ

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής είναι έναυσμα για την επιπλέον και επισταμένη μελέτη των παρακάτω θεμάτων:

**Πρώτη ενότητα** Συστηματική μελέτη και εξέταση της μικροδομής των υπεραγωγίμων υλικών ανά θερμοκρασία παρασκευής και in situ μέτρησης με ακτίνες X. Στην εξέταση της μικροδομής

την στιγμή της παρασκευής θα καταγραφούν το μέγεθος των κόκκων, η μορφολογία των και κυρίως η συνολική εικόνα του δείγματος ανά θερμοκρασία παραγωγής του υλικού και η ιστορική του εξέλιξη αφού μία μέτρηση ώρες ή μέρες μετά θα δείξει διαφορές πχ στην απορρόφηση υγρασίας, ή στην σαθρότητα.

Επίσης συστηματική εξέταση της επίδρασης παραμέτρων στην μικροδομή της υπεραγωγίσιμης φάσης ή φάσεων, όπως οι φάσεις, οι προσμίξεις, το μέγεθος των κόκκων, η κατανομή των κρυσταλλικών κόκκων, η ύπαρξη ή όχι προσμίξεων ή φάσεων στα όρια των κόκκων, ή παραμέτρους ιξώδους, ή σκλήρυνσης, ή χρωματικής αλλοίωσης, ή άλλης μεταβολής. Οι παράμετροι αυτοί, πρέπει να συγκεντρωθούν και να καταγραφούν ώστε να μελετηθούν.

**Ενότητα Δεύτερη.** Να γίνει μελέτη της επιφάνειας μόνο των υπεραγωγίσιμων υλικών μόλις παραχθεί και μετά από σύνολο χρόνου πχ 1,2,,,N ώρες. Επίσης να γίνει ανάλυση των αποτελεσμάτων και της χημικής ανάλυσης των επιφανειών των υπεραγωγών. Αφού γίνει ανάλυση του γιατί να αναζητηθούν μέθοδοι ομογενοποίηση των. Να γίνει χωρίς σύνθλιψη ανάλυση στο βάθος του υλικού που παράγεται πχ με φασματοσκοπία ώστε να φανεί τι έχει κάνει το υλικό.

**Ενότητα Τρίτη.** Να γίνει Βελτιστοποίηση των παραμέτρων της θέρμανσης όπως ο χρόνος παραμονής στο φούρνο, η θερμοκρασία, η ψύξη, ο ρυθμός ψύξης, οι θερμοκρασίες παραμονής στον φούρνο και οι χρόνοι μετά την θέρμανση. Φυσικά να γίνουν αντι-μετρήσεις για το πώς γίνεται να γίνει ο ρυθμός ψύξης και θέρμανσης. Εξετάσεις περιοδικές να ληφθούν για την κατάσταση του φούρνου, να τεθούν άδειες κάψες και να μετρηθούν ώστε να φανεί η υγρασία του χώρου.

**Ενότητα Τετάρτη.** Να γίνουν μελέτες της κινητικής της κρυστάλλωσης, να μελετηθούν επίσης τα φαινόμενα διάχυσης ή και πιθανά άλλων. Έμφαση να δοθεί οπωσδήποτε στις ενώσεις ή στις προσμίξεις ή άλλους παράγοντες που πιθανά δρουν αρνητικά στην θέρμανση ή στον εμπλουτισμό κατά την θέρμανση ή την ψύξη.

Συστηματική να είναι η συλλογή των προϊόντων της θέρμανσης ή ψύξης και τρόπων για να μην ρυπαίνουν το περιβάλλοντα χώρο. Επίσης θα μπορούσε να δημιουργηθεί ένας μπουσουλας καταστροφικών παρα-προϊόντων ψύξης-θέρμανσης και ένας μεθοδολογικός πυρήνας ενεργειών για μέτρηση υγρασίας του χώρου των Φούρνων πριν και μετά την θερμάνσεις.

Για τον σκοπό αυτό πρέπει να ενεργοποιηθούν δοκίμια, μετρημένα σε διάφορες συνθήκες και άλλα ίσως δοκίμια –τεσταρισμένα ήδη-για να λειτουργήσουν ως πρότυπα δοκίμια για την περίπτωση της υγρασίας πχ της ατμόσφαιρας που είναι δυστυχώς εξαιρετικά σοβαρό σφάλμα. Η μελέτη αυτή σε συνδιασμό με υγρασία,ξένα σωματίδια,ή άλλα σωματίδια καλό είναι να αποτελέσει σε κάθε εργαστήριο ένα πρότυπο πρίν τις μετρήσεις. Άλλες μετρήσεις από άλλα εργαστήρια αν συνδεθούν μπορούν να δημιουργήσουν ένα υπόβαθρο <<καθαρών>> μετρήσεων.

**Ενότητα Πέμπτη.**

Αφού γίνει μία Συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων που ακολουθούνται σε εργαστηριακές μονάδες, θα μπορούσε να γίνει μια βάση δεδομένων στο ΑΠΘ για τα εργαστηριακά των μετρήσεων και τα λάθη των πιθανών λαθών μετρήσεων.

**Ενότητα Έκτη.**

Εξέταση δειγμάτων υπεραγωγίσιμων υλικών και μέτρησή των σε άλλες διατάξεις όπως SEM,TEM,Φασματογράφος μάζας,Ατομικές δυνάμεις,νανο-μετρήσεις κλπ

**Ενότητα Έβδομη.**

Να πραγματοποιηθούν όλες οι μετρήσεις από τον φούρνο έως την μέτρηση με Ακτίνες Χ ξανά και ξανά με κλίμα, πρώτης φοράς ώστε να βεβαιωθούμε για τα αποτελέσματά μας.

### **Ενότητα Όγδοη.**

Να μελετηθούν ότι παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή και να αξιοποιηθούν συνεχίζοντας σε νέα υλικά, στην συνέχεια των δικών μου δειγμάτων.

Τα τελευταία έτη οι ερευνητές και οι μηχανικοί έχουν αρχίσει να ενημερώνονται για τις εκπληκτικές ιδιότητες των υπεραγωγών. Είναι εύκολο να τους θέσεις σε εφαρμογή με την σχετική τεχνολογία, κατασκευάζονται σχετικά εύκολα και τείνουν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που κάθε μέρα αυξάνονται με γεωμετρική πρόοδο. Γεννήτριες ρεύματος, μαγνητόμετρα, Συσσωρευτές ενέργειας, SQUID, υπεραγωγία καλώδια, μετρητικά όργανα, συστήματα μεταφοράς και διανομής ενέργειας, μετασχηματιστές, κινητήρες παντός κινητού μέσου, διακόπτες ρεύματος, ηλεκτρονικά μνήμες HY, Μαγνητικά τραίνα-Maglev- κ.α.

Ταυτόχρονα η νέα επιστήμη η τεχνολογία των Υλικών και η Νανοτεχνολογία δίνουν νέα ώθηση στην έρευνα και στην μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών, αποτελώντας και την ελπίδα για άμεσες εφαρμογές στον τομέα που υπόσχεται πολλά και είναι μάλλον πριν το εμβρυακό του στάδιο, του νέου τομέα της Υπεραγωγμής Τεχνολογίας και των Εφαρμογών της.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά

1. **A. Stergiou, B. Papadopoulos and C. Stergiou.** Crystallographic study of compounds produced by heating of mixtures  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x=0.6, 0.7, \dots, 1.0$ ). *Romanian Journal of Physics, Volume 49, Numbers 3-4, (2003), 273-279.*
2. **A. Stergiou, N. Maragoudakis, C. Stergiou and B. G. Papadopoulos.** X-ray study of superconducting compounds  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x=0.0, 0.1, \dots, 0.5$ ). *Romanian Journal of Physics, Volume 49, Numbers 3-4, 2003, 281-288.*
3. **C. Stergiou, B. Papadopoulos, A. Stergiou.** The Microwave Effects on the Compounds Synthesis of Ba-Pb-Ca-Cu-O System. *Romanian Journal of Physics, 50, No7-8, 807-813 (2005).*
4. **C. Stergiou, B. Papadopoulos, A. Stergiou.** Compounds of the system Ba-Pb-Ca-Cu-O. Synthesis and Crystallographic Study. *Romanian Journal of Physics, 51, No1-2, 165-171 (2006).*
5. **A. Stergiou, S. Yilmaz, C. Stergiou, B. Eggonopoulos-Papadopoulos.** Crystallographic study of mixture  $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  in the temperature range  $860^\circ\text{C}$  to  $940^\circ\text{C}$ . *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 9, No 6, June 2007, p. 1779-1784.*
6. **B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou, A. Stergiou.** Comparison of conventional and non conventional methods of synthesis for the superconducting Ba-Pb-Ca-Cu-O system. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 9 No.6, June 2007, p.1762-1766.*

## Συμμετοχή σε Διεθνή Συνέδρια

1. **K. Mantziaris, A. Stergiou, B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou.** Crystallographic study of Bi-Ca-Sr-Cu-O system. *International Conferences on Modern Materials & Technologies. 11<sup>th</sup> Ceramics Congress, CIMTEC 2006, June 4-9, Cicily, Italy.*
2. **B. Eggonopoulos-Papadopoulos, A. Stergiou, C. Stergiou.** Crystallographic study of Bi-Sr-Cd-Cu-O system. *EPDIC 10, Geneva, Sept.1-4, 2006 Switzerland.*
3. **C. Stergiou, B. Eggonopoulos-Papadopoulos, A. Stergiou.** Crystallographic study of Bi-Sr-Zn-Cu-O system. *EPDIC 10, Geneva, Sept.1-4, 2006 Switzerland.*
4. **A. Stergiou, B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou.** Crystallographic study of Bi-Sr-Nd-Cu-O system. *EPDIC 10, Geneva, Sept. 1-4, 2006 Switzerland.*
5. **B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou, A. Stergiou.** Synthesis –Characterization of superconducting Bi-Sr-Cd-Cu-O. *7<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 5-7, 2006, Constanta, Romania.*
6. **B. Eggonopoulos-Papadopoulos, A. Stergiou, C. Stergiou.** Synthesis and

characterization of the superconducting Bi-Sr-Nd-Cu-O heated products of oxides from 640°C until 850°C. *7<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 5-7, 2006, Constanta, Romania.*

**7. A. Stergiou, S. Yilmaz, C. Stergiou, B. Papadopoulos.** Crystallographic study of mixture  $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  in the temperature range 860°C to 940°C. *7<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 5-7, 2006, Constanta, Romania.*

**8. B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou, A. Stergiou.** The superconductors and an appreciable alternative solution in the problem of resources of energy. *7<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 5-7, 2006, Constanta, Romania.*

**9. A. Stergiou, B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou.** Phase characterization and crystal structure refinement of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *7<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics, July 5-7, 2006, Constanta, Romania.*

**10. B. Eggonopoulos-Papadopoulos, A. Stergiou, C. Stergiou.** Crystallographic study and comparisons of compounds  $\text{A}_2\text{Sr}_2\text{B}_2\text{C}_2\text{O}_x$ . *23<sup>rd</sup> European Crystallographic Meeting, ECM 23, August 6 to 11, Leuven 2006, Belgium. Acta Cryst. (2006), A62, s232.*

**11. A. Stergiou, S. Yilmaz, C. Stergiou, B. Eggonopoulos-Papadopoulos.** Crystallographic study of mixture  $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  in the temperature range 860°C to 940°C. *Romanian Conference on Advanced Materials. Bucharest, Romania. September 11-14th, 2006.*

**12. B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou, A. Stergiou.** Comparison conventional and non conventional methods synthesis of the superconducting Ba-Pb-Ca-Cu-O system. *Romanian Conference on Advanced Materials. Bucharest, Romania. September 11-14th, 2006.*

## Συμμετοχή σε Ελληνικά Συνέδρια

**1. A. Stergiou, B. Papadopoulos, C. Stergiou.** Characterization **B. Εγγονόπουλος-Παπαδόπουλος, Α. Στεργίου, Χ. Στεργίου.** Περιβάλλον και υλικά νέας τεχνολογίας. *11<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΕΦ, Λάρισα 30/3-2/4, 2006.*

**2. Β. Γ. Εγγονόπουλος-Παπαδόπουλος, Α. Στεργίου, Χ. Στεργίου.** Περιβάλλον και μεταφορά ενέργειας. *11<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΕΦ, Λάρισα 30/3-2/4, 2006.*

**3.** and crystal structure of mixtures  $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ ), after annealing at 880°C. *3<sup>rd</sup> Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies Proceedings N&N06. Thessaloniki, July 10-12 2006.*

**4. A. Stergiou, S. Yilmaz, C. Stergiou, B. Papadopoulos.** Characterization of mixture  $\text{CeBa}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$  in the temperature range 860°C to 940°C. *3<sup>rd</sup> Workshop on Nanosciences & Nanotechnologies Proceedings N&N06. Thessaloniki, July 10-12 2006.*

**5. B. Eggonopoulos-Papadopoulos, A. Stergiou, C. Stergiou.** Environment and energy transport. *3ο Συνέδριο της Ελληνικής Κρυσταλλογραφικής Εταιρείας (ΕΚΕ). Πάτρα, 22-24 Σεπτεμβρίου 2006.*

**6. B. Eggonopoulos-Papadopoulos, A. Stergiou, C. Stergiou.** Resources of energy and superconductors. *3<sup>ο</sup> Συνέδριο της Ελληνικής Κρυσταλλογραφικής Εταιρείας (ΕΚΕ). Πάτρα, 22-24 Σεπτεμβρίου 2006.*

**7. B. Eggonopoulos-Papadopoulos, C. Stergiou, A. Stergiou.** Study of the formation of phases on the  $\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  high temperature superconductors. *3<sup>ο</sup> Συνέδριο της Ελληνικής Κρυσταλλογραφικής Εταιρείας (ΕΚΕ). Πάτρα, 22-24 Σεπτεμβρίου 2006.*