

تأثير التعويض الجزئي لـ Sr, Tl على الخصائص التركيبية والكهربائية للمركب

 $Hg_{1-x}Tl_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي

عبد الكريم دهش علي ، قصي خليل ابراهيم

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

(تاريخ الاستلام: 15 / 12 / 2012 ---- تاريخ القبول: 30 / 4 / 2013)

المخلص

تم تحضير المركب $Hg_{1-x}Tl_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية و بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. وباستخدام طريقة التلدين في جو مشبع بالأكسجين وينسب مختلفة لـ (x, y) حيث ان قيمة (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4) و (y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4) وتم تحضير العينات بدرجات حرارة تلدين $850^\circ C$. وتحت ضغط هيدروستاتيكي 0.5GPa ، ومن خلال دراستنا لحيود الأشعة السينية باستخدام جهاز الأشعة السينية (XRD) وجدنا ان المركب من النوع الرباعي القائم Tetragonal. وكذلك تم دراسة الخصائص الكهربائية للمركب وتم الحصول على افضل درجة حرارة حرجه 147K عند نسبة التعويض (x=0.2, y=0.1).

المقدمة

عند انخفاض درجة الحرارة إلى درجات منخفضة جداً لبعض المواد فإنها تفقد مقاومتها للتيار الكهربائي وان تلك الحالة تدعى حالة التوصيل الفائق. والدرجة الحرارية التي تتحول فيها المادة من الحالة الاعتيادية إلى حالة التوصيل الفائق، تدعى بالدرجة الحرارية الحرجة ويميز لها بـ (T_c) وتختلف هذه الدرجة من مادة إلى أخرى [8,6].

تحضير العينات

تم تحضير العينات باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة وبطريقة التلدين Annealing.

يتم مزج اوزان الاكاسيد والكربونات المقاسة لكل عينة وذلك للحصول على المركبات (العينات) المطلوبة للدراسة ومن ثم وضع هذه المواد في طاحونه مصنعه من العقيق (gate mortar) وتطحن جيداً لمدة نصف ساعة لكي يصبح الخليط متجانساً. يتم اضافة كحول الايزوبروبانول (C_3H_8O) وذلك لزيادته التجانس ولتفادي تساقط او فقدان اجزاء من المسحوق في اثناء عملية الطحن. وبعد الانتهاء يوضع المسحوق داخل فرن كهربائي وبدرجه حراره بين ($50-60^\circ C$) وذلك للتخلص من كحول الايزوبروبانول. وبعدها يتم كبسها على شكل اقراص بواسطة مكبس هيدروليكي وتحت ضغط ($0.5GPa$).

بعد الحصول على العينات المحضرة بشكل اقراص، توضع في فرن كهربائي وترفع درجة حرارته من درجة حرارة الغرفة إلى ($600^\circ C$) وبمعدل ($120^\circ C/hr$) ثم تبقى هذه العينة عند هذه الدرجة الحرارية ولمدة (12) ساعة، وبعدها يتم رفع درجة حرارة الفرن من $600^\circ C$ إلى $850^\circ C$ وبمعدل ($120^\circ C/hr$) ويبقى عند هذه الدرجة لمدة (24) ساعة في جو مشبع بالأكسجين. ثم يتم خفض درجة حرارة النموذج من $850^\circ C$ إلى $600^\circ C$ وبمعدل ($30^\circ C/hr$) ويبقى عند هذه الدرجة الحرارية أيضاً لمدة (12) ساعة، وبعد ذلك يتم خفض درجة الحرارة من ($600^\circ C$) إلى درجة حرارة الغرفة وبمعدل ($30^\circ C/hr$) والشكل (1) يوضح عملية التلدين للمركب [9].

تعتبر ظاهره التوصيل الكهربائي (superconductivity) أحد أهم الظواهر في فيزياء الحالة الصلبة، وتعرف بانها ظاهره انعدام المقاومة النوعية لعدد من الفلزات و المركبات عند تبريدها الى درجة حرارة واطنة معينه وتعتمد على نوع المادة [1].

ظاهره التوصيل الفائق تم اكتشافها من قبل أونيس (Kamerling Onnes) عام 1911م اذ لاحظ انخفاض مقاومه الزئبق الصلب وهبوطها المفاجئ الى الصفر عند درجه الحرارة مقدارها ($4.2K$) [2]، اذ سميت هذه الدرجة التي تهبط عندها مقاومة المادة الى الصفر بدرجه حرارة التحول (Transition Temperature) او درجه الحرارة الحرجة (T_c). وان خواص هذه المادة في حالة التوصيل الكهربائي الفائق تختلف كثيراً عن الحالة الاعتيادية (Normal State (N.S) وذلك بسبب التغير الحاصل في سلوك الكثرونات التوصيل [3].

فضلا عن خاصية انعدام المقاومة التي تتميز بها المواد الفائقة فإنها تمتلك خاصية مهمه اخرى وهي قدرتها على طرد المجالات المغناطيسية من داخلها او من الوسط الذي تحتويه ما دامت بصوره الفائقة. فالسلوك للمواد الفائقة التوصيل الكهربائي (عدم المقاومة للتيار الكهربائي) وطرد المجال المغناطيسي هما السمتان البارزتان لهذه المواد ما جعلها مواد ذات تطبيقات غير محصورة [4,5].

خواص المواد الفائقة التوصيل الكهربائي

المجال المغناطيسي الحرج (B_c) Critical Magnetic Field

تتمثل الخاصية الاساسية للمادة فائقة التوصيل الكهربائي بقدره مقاومتها الكهربائية على ان تعود مجدداً، حيث تتحول المادة من الحالة ذات التوصيل الفائق الى الحالة الاعتيادية، وذلك عندما يسلط عليها مجال مغناطيسي ذا قيمة اكبر من القيمة الحرجة B_c (حتى وان كان مقدار قيمه درجه الحرارة اقل من القيمة الحرجة T_c لها). ويعتمد المجال المغناطيسي الحرج على نوعية المادة ودرجه الحرارة الحرجة [6,7].

درجة الحرارة الحرجة (T_c) Critical Temperature

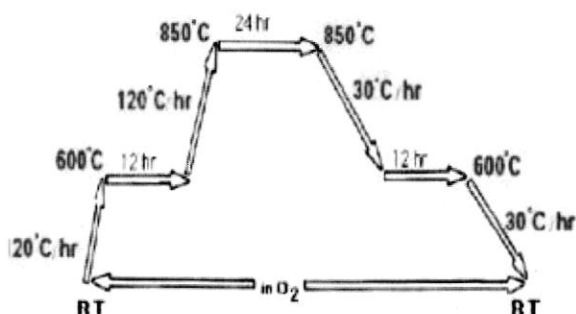
0.4 انخفضت شدة القمم هذا يدل على تغير طول المحور -c. لذلك افضل نسبة تعويض جزئي عند $x=0.2$.

بينما أدى الى انضغاط المحور -c بزيادة نسب المتغيرة التركيز للمترونيوم للنسب الاعلى من $y=0.1$ التي اظهرت قمم واضحة تشير الى انها لعنصر المترونيوم وابعاد الشبكة عند نسبة التعويض $(y=0.1)$ ، $c=15.830\text{Å}$ ، $a=b=3.877\text{Å}$ ومع زيادة نسبة

المترونيوم لاحظنا انخفاض في شدة القمم كما في الشكل (3). اي ظهور تغير بسيط في التركيب البلوري و انخفاض طول المحور -c الذي يؤدي الى انخفاض درجة الحرارة المرتبط بما يسمى بالضغط الكيميائي^[10] الذي يظهر بوضوح عند التعويض بـ Sr الذي لديه نصف قطر الايوني الاصغر (0.69Å) من Ba (1.35Å) بالرغم من أن لهما نفس التكافؤ. حيث تنخفض المسافة بين طبقات (Cu-Hg-Cu) مع زيادة المسافة بين طبقات Cu المجاورة-Cu). وهذا الانخفاض لزيادة Sr تتفق مع نتائج Batista^[11] للمركب (Hg,Re) (Ba,Sr)-1223. بينما معامل الشبكة -a اظهر تغير بسيط وعشوائي لجميع النماذج المحضرة. وعند نسب التعويض $x=0.2$ ، $y=0.1$ لاحظ طول المحور -c ($c=15.891\text{Å}$) وطول المحور -a ($a=3.861\text{Å}$) امثلك اعلى درجة حرارة الانتقال. والجدول (1) يوضح ابعاد الشبكة لمختلف نسب التعويض الاتي لكل (x, y) في المركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+8}$.

الجدول (1) ابعاد الشبكة لمختلف النسب التعويض الاتي لكل (x, y)

المركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+8}$					
X	Y=0.1		Y	X=0.2	
	a(Å)	c(Å)		a(Å)	c(Å)
0.1	3.862	15.861	0.1	3.841	15.891
0.2	3.841	15.891	0.2	3.861	15.731
0.3	3.868	15.841	0.3	3.861	15.710
0.4	3.863	15.881	0.4	3.891	15.702



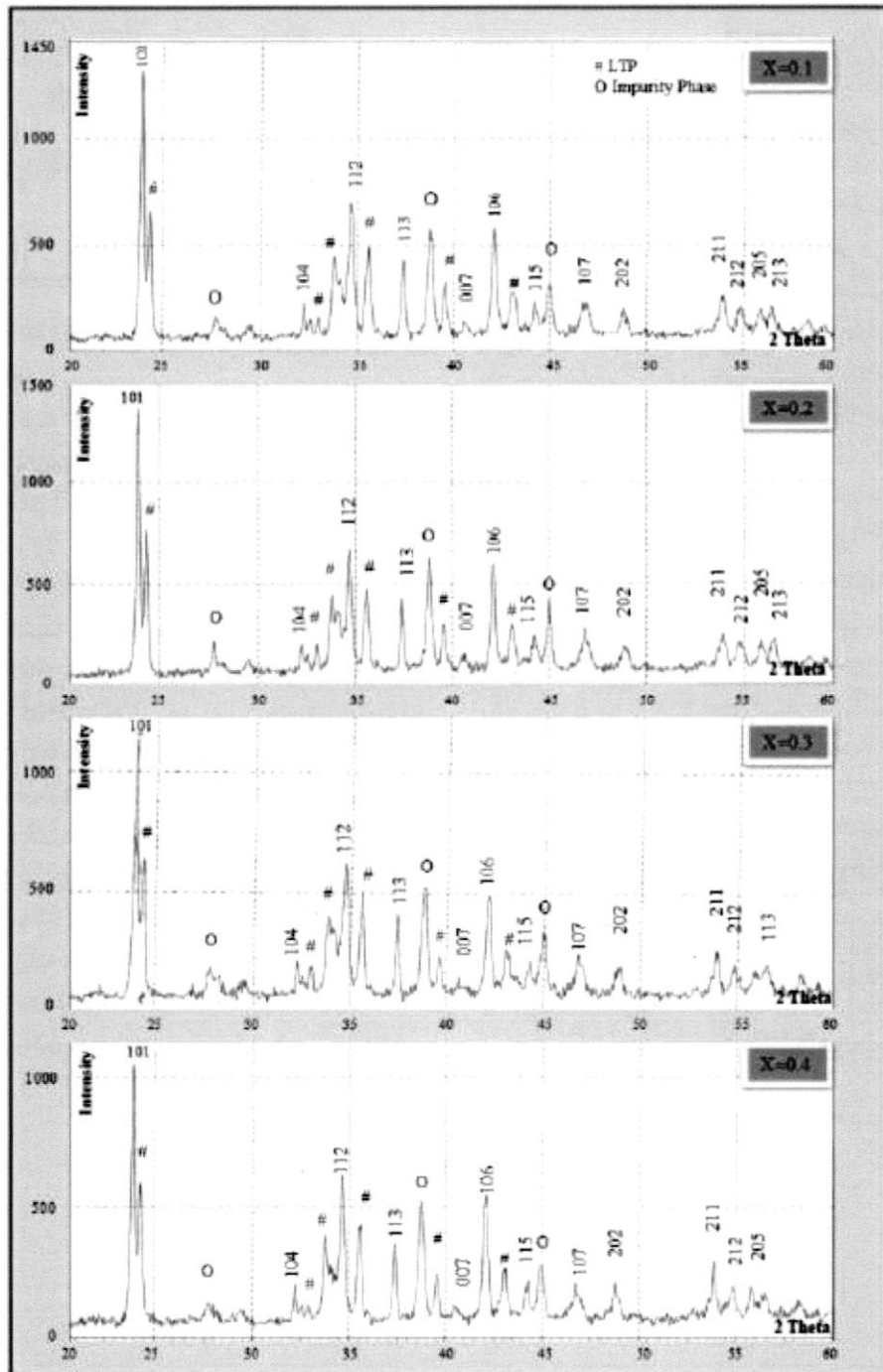
الشكل (1) عملية التلدين للمركب في جو مشبع من الأوكسجين

النتائج والمناقشة

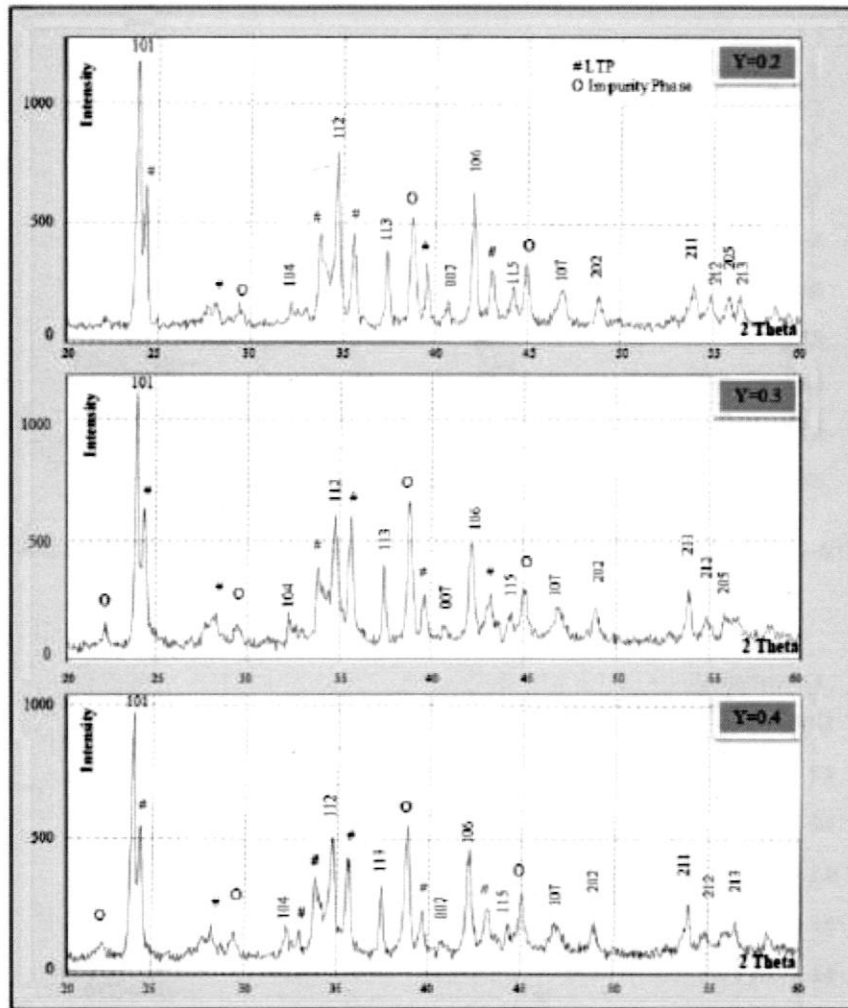
الخصائص التركيبية للمركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+8}$

الفائق التوصيل الكهربائي

عند التعويض الاتي لكاتيونات الثاليوم والمترونيوم في مواقع الزئبق والباريوم للنظام (Hg,Tl)(Ba,Sr)-1223 حيث اظهرت جميع النماذج ذات التركيب البلوري الرباعي (Tetragonal) واطهر الطور الرئيسي العالي الدرجة الحرارة الحرجة (HPT) (Hg-1223) كطور متغلب وبعض الاطوار القليلة نو درجة حرارة حرجة منخفضة (LPT) والشوائب مثل CuO , CaHgO_2 . وعند النسب المتغيرة لمحتوى تركيز الثاليوم ادى الى زيادة طول المحور -c وبروز قمم واضحة من خلال شكل حيود الأشعة السينية كما في الشكل (2). وعند نسبة التعويض $x=0.1$ اظهرت من خلال دراسة حيود الأشعة السينية هناك قمم واضحة وبارزة ومنفصلة بعضها عن بعض وهذا يفسر مدى تأثير درجة الحرارة والضغط وكذلك نسبة التعويض الجزئي لعنصر الثاليوم في الزئبق وعند زيادة نسبة التعويض الى $x=0.2$ لاحظنا زيادة طول المحور -c مما ادى الى تحسن التركيب البلوري $a=b=3.876\text{Å}$ ، $c=15.864\text{Å}$ ، ولكن عند زيادة نسبة التركيز الى $x=0.3$ ،



الشكل (2) حيود الاشعة السينية للمركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ عند ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)



الشكل (3) حيود الاشعة السينية للمركب $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ عند $(Y = 0.2, 0.3, 0.4)$

طبقات CuO يؤدي الى تقليل ازواج كوبر بين الطبقات الذي يحتاج الى كثافة الكترونية عالية وفجوة طاقة ضيقة. والجدول (2) يوضح درجة الحرارة الحرجة مع نسبة الاوكسجين التعويض الاتي لنسب x و y المختلفة للمركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. والشكل (4) يبين العلاقة بين المقاومة و T_c لنسب x المتغيرة للمركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ والشكل (5) يبين العلاقة بين المقاومة و T_c لنسب y المتغيرة للمركب $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

الجدول (2) درجة الحرارة الحرجة و نسبة الاوكسجين (δ) لنسب

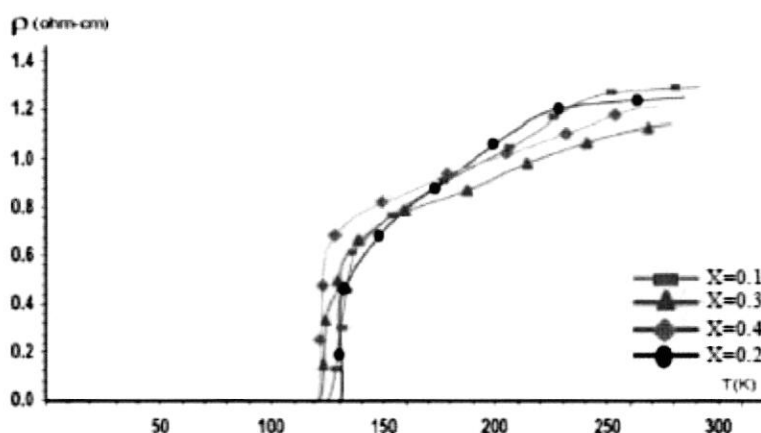
التعويض المختلفة من x و y للمركبات $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

X	Y	T_c	(δ)	X	Y	T_c	(δ)
0.1	0.1	141	0.34	0.2	0.1	147	0.40
0.2		147	0.40		0.2	130	0.38
0.3		144	0.41		0.3	108	0.35
0.4		140	0.43		0.4	-	-

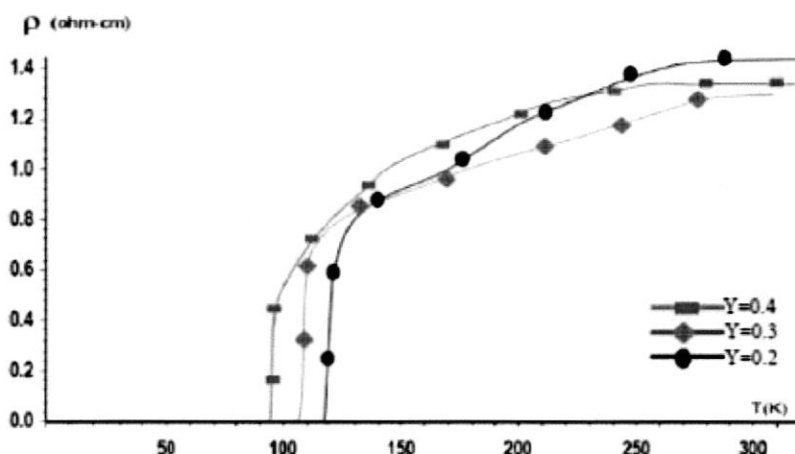
الخصائص الكهربائية للمركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2$

$\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي

تم دراسة الخصائص الكهربائية للمركب عند التعويض الجزئي للعنصر Tl و Sr في العنصر Ba و Hg للمركب $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2$. $\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ وينسب مختلفة من (x, y) وسجل اعلى درجات الحرارة الحرجة للنسب المتغيرة لـ x كانت ($T_c = 147\text{K}$) عند ($x = 0.2$) لـ ($y = 0.1$) وهذه الزيادة ترجع الى انتظام التركيب البلوري والاستقرار الكيميائي للمركب و زياده طول المحور c وكذلك زياده نسبة الاوكسجين بينما ادى الى انخفاض درجة الحرارة الحرجة عند الزيادة بأعلى من هذه النسبة. بينما جميع النماذج المحضرة للنسب المتغيرة لـ $y \leq 0.2$ عند ($x = 0.2$) كانت اعلى درجة حراره الحرجة ($T_c = 130\text{K}$) لنسبه التعويض $y = 0.2$ وعند الزيادة اعلى من هذه النسبة انخفضت درجات الحرارة حرجة حيث ان انخفاض درجة الحرارة الحرجة ناتج عن انخفاض المحور c وعن تقليل كثافة الفجوات في



الشكل (4) العلاقة بين المقاومة و T_C لنسب x المتغيرة للمركب $Hg_{1-x}Tl_xBa_{0.9}Sr_{0.1}Ca_2Cu_3O_{δ+8}$



الشكل (5) العلاقة بين المقاومة و T_C لنسب y المتغيرة للمركب $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{δ+8}$

والأطوار الثانوية المتعددة من العائلة Hg-1223 وبعض الشوائب

التي لها أثر في ظهور الطور المنخفض لدرجة الحرارة (LTP).

3- أظهرت نسبة الأوكسجين (δ) أهمية تحديد درجة حرارة التحول التي يجب أن تكون عند النسبة الأمثل (ما بين التطعيم الزائد والتطعيم الأقل) للعينات ذات درجات التحول العالية.

الاستنتاجات

1- التعويض الانتي لكل Tl و Sr في المركب $Hg_{1-x}Tl_x(Ba_2)_{1223}$ أدى إلى تحسين درجة حرارة التحول وسجل أعلى الدرجات الحرارة التحول 147K عند نسب التعويض ($x=0.2, y=0.1$).

2- أظهرت جميع العينات خلال فحوصات (XRD) التركيب الرباعي

المصادر

4. Hag A. U. "The Advant of Higher Temperature Super Conducting Materials", Science Technology and Development V. 7,3, (1988).
5. Gautreau R., Sarin W., "Modern Physics", McGraw-Hill Companies, (1999).
6. Rohlf, " Superconductivity Concepts", Hyper Physics R.Nave, Georgia State University, (2005).
7. Lynn J. W., "High Temperature Superconductivity", Springer-Verlag, (1990).
8. Omar M. A., "Elementary Solid State Physic Principles and Applications", Addesion- Wesley, (1975).

1- يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعه الموصل، (1990).

2- آلر اوي، صبحي سعيد، شاكر جابر شاكر، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعه الموصل، (1989).

3- الشاذلي، عبد الفتاح، "فيزياء الجوامد"، الدار العربية للنشر. والتوزيع، (2003).

H. Zhang, Supercon. Sci. Technol. ,V. 10,P.218,(1997) .
 11. A.J. Batista, M.T.D. Orlando, L. Rivero, R. Cobas, E. Altshler, physica C 383, 365-373,(2003) .

9. Bahoum S.A., M.Sc., Thesis University of Science and Technology, Jordan , December, (2005) .

10- Q. L. Xu, F. Foong, S. H. Liou, L. Z. Cao and Y.

Effect of Partial Substitution of Tl, Sr on Structural and Electrical properties of High Temperature $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ Superconductor

A. D. Ali , Q- k-Ibrahim

Physics department, College of Education, University of Tikret , Tikret ,Iraq

(Received: 15 / 12 / 2012 --- Accepted: 30 / 4 / 2013)

Abstract

The high electrical conductivity compound $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ prepared at high temperatures in solid state reaction method by Using the method of annealing in an atmosphere saturated with oxygen and different ratios of (x, y) as the value of x = (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) and (y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4), The samples prepared temperature of annealing 850C° under pressure hydrostatic 0.5GPa , Through our study of the X-ray diffraction found that the compound of Tetragonal type, the electric properties of compound studied and obtained best critical temperature ($T_c=147\text{K}$) at the rate of compensation ($x=0.2, y=0.1$) .