

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

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

عبد الكريم دهش علي ، خالد حمدي ارزيج

مركز بحوث الموارد الطبيعية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 12 / 5 / 2013 ---- تاريخ القبول: 24 / 6 / 2013)

المخلص

تم تحضير المركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية و بطريقة تفاعل الحالة الصلبة . وباستخدام طريقة التلدين في جو مشبع بالأكسجين ونسب 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 $750^\circ C$. وتحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton/cm^2 . 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 $142K$ عند نسبة التعويض (x=0.2, y=0.1) . كذلك تم استخدام جهاز المجهز الالكتروني الماسح لدراسة الخصائص التركيبية السطحية . لتحديد نسب العناصر في المركب .

المقدمة

درجة الحرارة الحرجة (T_C Critical Temperature) عند انخفاض الدرجة الحرارية لبعض المواد فإنها تفقد مقاومتها للتيار الكهربائي وان تلك الحالة تدعى حالة التوصيل الفائق . والدرجة الحرارية التي تتحول فيها المادة من الحالة الاعتيادية الى حالة التوصيل الفائق، تدعى بالدرجة الحرارية الحرجة ويميز لها (T_C) وتختلف هذه الدرجة من مادة الى اخرى [8,6] .

الجزء العملي

تحضير العينات

تم تحضير العينات باستخدام و 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 جيدا لمدة نصف ساعة لكي يصبح الخليط متجانسا . يتم اضافة كحول الايزوبروبانول (C_3H_8O) وذلك لزياده 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 (8 ton / cm^2)

بعد الحصول على العينات المحضرة بشكل اقراص، نوضع 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 $750^\circ C$ 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 أيضا لمدة (12) ساعة ، وبعد ذلك يتم خفض درجة الحرارة

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

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

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

الجزء النظري :- من خواص الموصلات الفائقة التوصيل

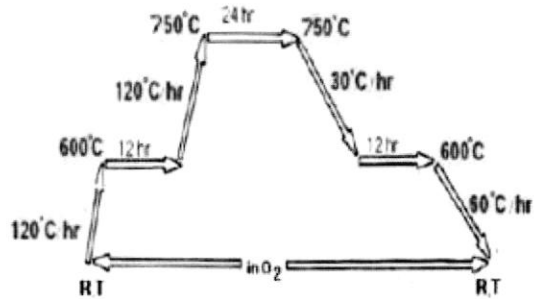
الكهربائي

المجال المغناطيسي الحرج (B_C Critical Magnetic Field)

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

وبارزه ومنفصله بعضها عن بعض هذا يفسر مدى تأثير درجة الحرارة والضغط وكذلك نسبة التعويض الجزئي لعنصر الفضة في الزئبق وعند زيادة نسبة التعويض الى $x=0.2$ لاحظنا زيادة طول المحور c - مما أدى الى تحسن التركيب البلوري $a=3.876\text{\AA}$, $c=15.864\text{\AA}$ ولكن عند زيادة نسبة التركيز الى $x=0.3, 0.4$ انخفض شدة القمم هذا يدل على تغير طول المحور c - . لذلك افضل نسبة تعويض جزئي عند $x=0.2$. ولكن عند التعويض الجزئي لعنصر السنترونيوم في لباريوم بنسبة $y=0.1$ أدى الى انضغاط المحور c - بزيادة نسب المتغيرة التركيز للسنترونيوم للنسب الاعلى من $y=0.1$ التي اظهرت قمم واضحة تشير الى انها لعنصر السنترونيوم وابعاد الشبكة عند نسبة التعويض $(y=0.1)$ ، $a=3.877\text{\AA}$, $c=15.830\text{\AA}$ ، ومع زيادة نسبة السنترونيوم 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 الحرجة T_c وهذا الانخفاض في درجة الحرارة الحرجة سببه زيادة نسبة تعويض Sr وهذا يتفق مع نتائج Batista^[11] للمركب $(Ba,Sr)-1223(Hg,Re)$. بينما معامل الشبكة a - اظهر بتغير بسيط وعضوائي لجميع النماذج المحضرة . وعند نسب التعويض $x=0.2, y=0.1$ لاحظ طول المحور c ($c=15.891\text{\AA}$) وطول المحور a ($a=3.861\text{\AA}$) امتلاك اعلى درجة حرارة انتقال . والجدول (1) يوضح ابعاد الشبكة لمختلف نسب التعويض الاتي لكل من (x,y) في المركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$.

من 600°C إلى درجة حرارة الغرفة وبمعدل (30°C/hr) والشكل (1) يوضح عملية التلدين للمركب ^[9] .



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

النتائج والمناقشة

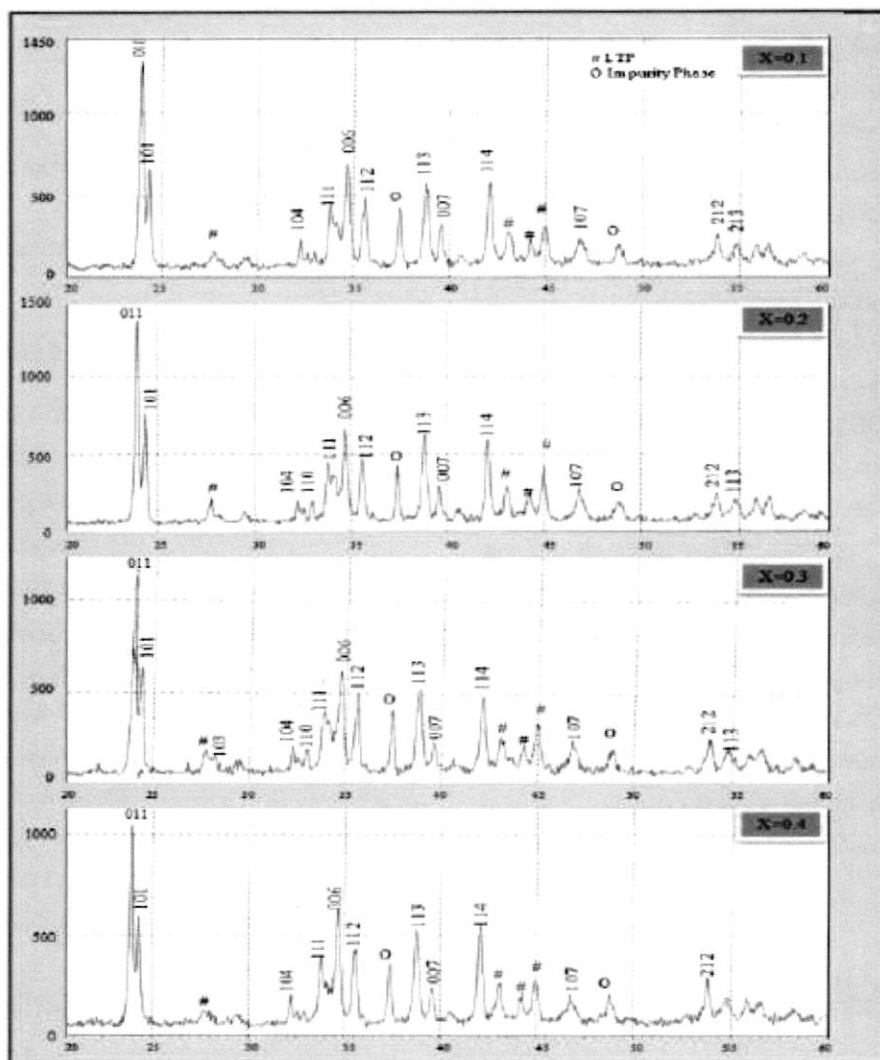
الخصائص التركيبية للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$

الفائق التوصيل الكهربائي

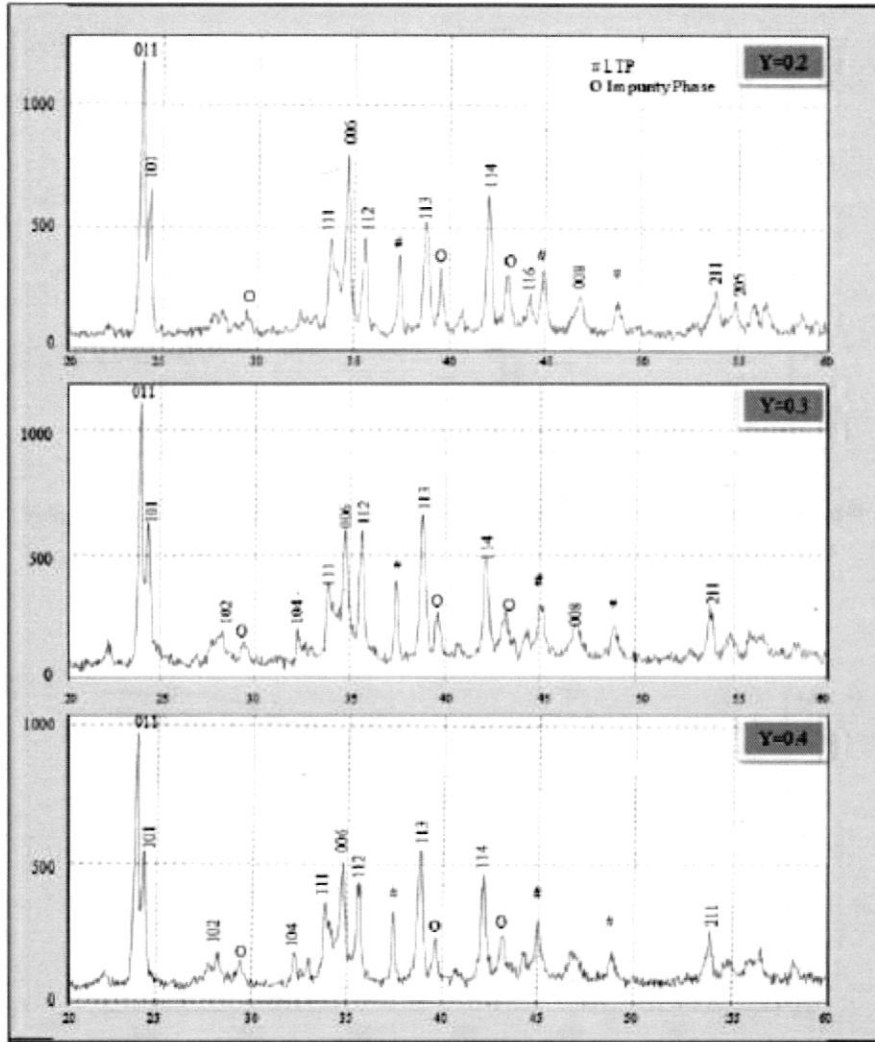
لقد تم دراسة التعويض الجزئي لعنصر الفضة و السنترونيوم في عنصري الزئبق والباريوم المركب و أظهرت النتائج جميع النماذج ذات التركيب البلوري من النوع الرباعي (Tetragonal) وظهر الطور الرئيسي العالي لدرجة الحرارة الحرجة (1223) كطور متغلب وبعض الاطوار القليلة نو درجة حرارة حرجة منخفضة والشوائب مثل CuO , $CaHgO_2$. وعند النسب المتغيرة لمحتوى تركيز الفضة أدى الى زيادة طول المحور c - و بروز 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

الجدول (1) يوضح ابعاد الشبكة لمختلف النسب التعويض الاتي لكل (x, y) للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$

X	Y=0.1		Y	X=0.2	
	a(Å)	c(Å)		a(Å)	c(Å)
0.1	3.852	15.961	0.1	3.821	15.981
0.2	3.841	15.981	0.2	3.861	15.822
0.3	3.838	15.921	0.3	3.841	15.730
0.4	3.830	15.881	0.4	3.821	15.700



الشكل (2) (XRD) للمركب $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ عند $(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$

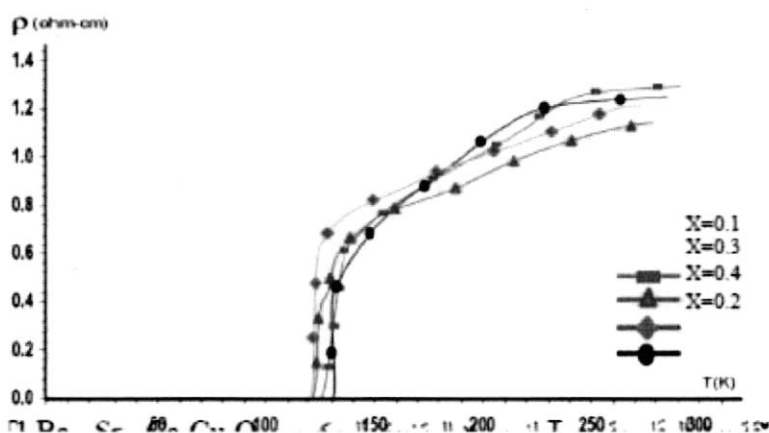


الشكل (3) (XRD) للمركب $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ عند $(Y=0.2, 0.3, 0.4)$

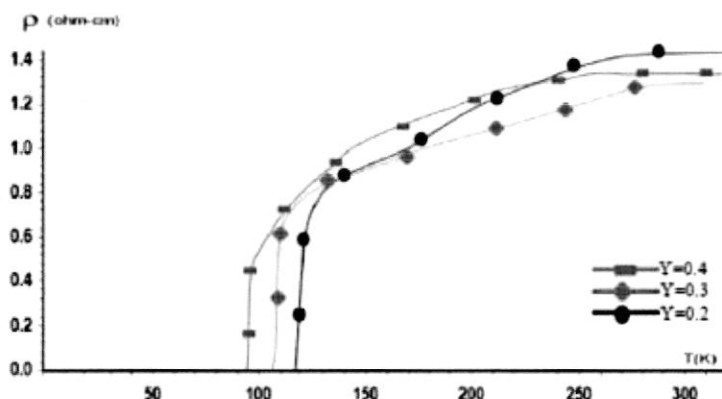
الزيادة اعلى من هذه النسبة انخفضت درجات الحرارة الحرجة حيث ان انخفاض الدرجة الحرارة الناتج انخفاض المحور c- وعن تقليل كثافة الفجوات في طبقات CuO مؤدي الى تقليل ازواج كوبر بين الطبقات الذي يحتاج الى كثافة الكترونية عالية وفجوة طاقة ضيقة. والجدول (2) يوضح درجة الحرارة الحرجة مع نسبة الأوكسجين التعويض الاتي لنسب x و y المختلفة للمركب $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_2$ و $\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. والشكل (4) العلاقة بين المقاومة و T_C لنسب x المتغيرة للمركب $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ والشكل (5) العلاقة بين المقاومة و T_C لنسب y المتغيرة للمركب .

الخصائص الكهربائية للمركب $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي

تم دراسة الخصائص الكهربائية للمركب عند التعويض الجزئي للعنصر Sr و Ag في العنصر Ba و Hg للمركب $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_2$ و $\text{Sr}_7\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ وينسب مختلفة من (x, y) وكانت اعلى درجة حرارة حرجة للنسب المتغيرة لـ x عند $(T_C=142\text{K})$ عند $(x=0.2)$ و هذه الزيادة سببها الانتظام في التركيب البلوري للمركب و زيادة طول المحور c- وكذلك زيادة نسبة الأوكسجين ولكن عند زيادة نسبة التعويض لنسب المتغير لـ y عند $(x=0.2)$ كانت اعلى درجة حرارة الحرجة $(T_C=130\text{K})$ لنسب التعويض y=0.2 وعند



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



الشكل (5) العلاقة بين المقاومة و T_c لنسب y المتغيرة للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$

تجانس المادة وكما لاحظنا من ظهور المناطق المظلمة الداكنة والمناطق المضيئة إذ أن نسبة المناطق الداكنة أكثر من المضيئة وكانت متجانسة. هذا يدل على زيادة نسبة العناصر الثقيلة مثل البزموت (Hg) وأوكسيد النحاس (CuO) وزيادة نسبة الأوكسجين فقد تطابقت مع دراسة حيود الأشعة السينية للمركب وزيادة درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب. وكما مبين في الأشكال (6) و (7) و (8) هذا يدل على صحة العمل ويطابق النتائج إذ أخذ المركب دور الكمال في التركيب البلوري وزيادة درجة الحرارة الحرجة وهذا بسبب زيادة نسبة طبقات CuO وزيادة نسبة الأوكسجين في المركب، وكما مبين في العلاقة البيانية بين شدة الأشعة وطاقة الإلكترون، أن هذه النتائج تؤكد دراسات سابقة [12] [13]، ولكن عن زيادة نسبة تركيز (x) أكثر من (0.2) في المركب لاحظنا انخفاضاً في شدة القمم لهذه المواد دلالة على تأكيد عملنا في دراسة حيود الأشعة السينية [12] [14].

الجدول (2) يوضح درجة الحرارة الحرجة و نسبة الأوكسجين (δ) لنسب التعويض المختلفة من x و y للمركبات $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$

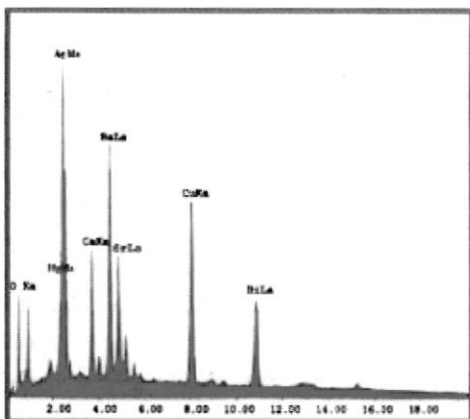
$Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$							
X	Y	T_c	(δ)	X	Y	T_c	(δ)
0.1	0.1	138	0.38	0.2	0.1	142	0.42
0.2		142	0.42		0.2	130	0.33
0.3		140	0.44		0.3	108	0.21
0.4		130	0.46		0.4	—	—

الخصائص التركيبية السطحية والتنوع للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{8+\delta}$

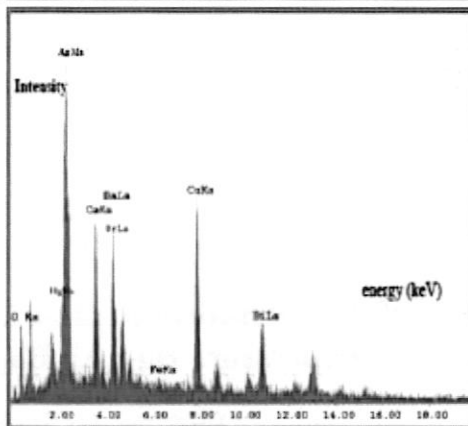
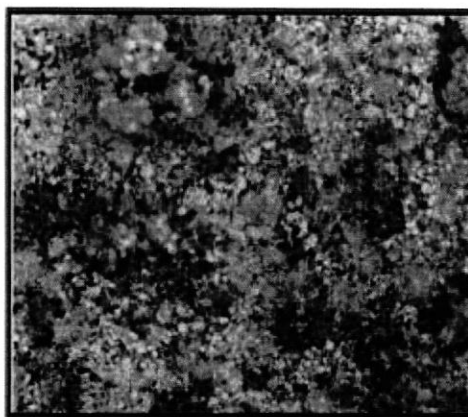
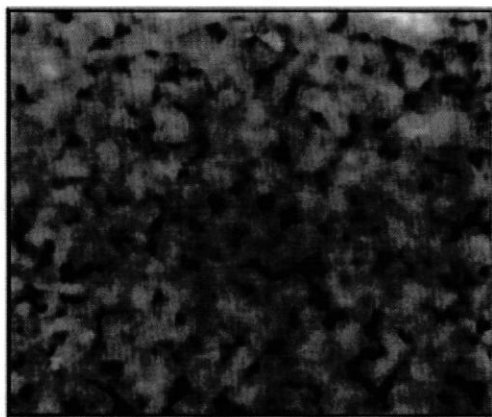
باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopic

لقد تمت دراسة المسح الإلكتروني للعينة بواسطة المجهر الإلكتروني

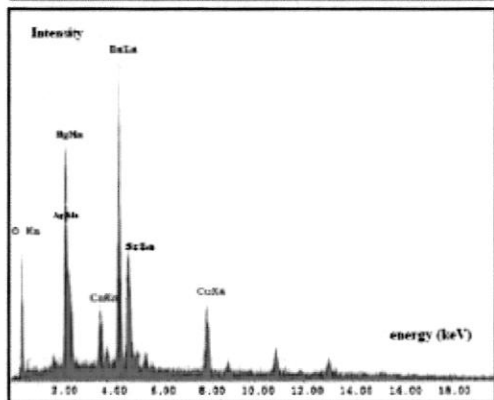
عند التعويض الجزئي لعنصر Ag و Sr في العنصر Hg و Ba وينسب 0.3, 0.2, 0.1 و $y=0.1$. إذ لاحظنا الانتظام في



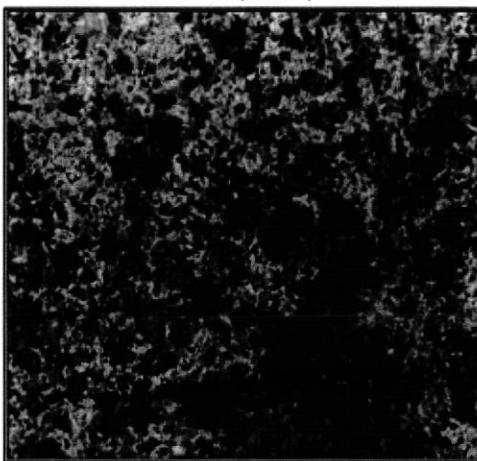
الشكل (7) : الفحص المجهري للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_2$ تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton / cm^2 ودرجة حرارة تليدين (750°C) عندما $x=0.2$ و $y=0.1$



الشكل (6) : الفحص المجهري للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_2$ تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton / cm^2 ودرجة حرارة تليدين (750°C) عندما $x=0.1$ و $y=0.1$



الشكل (8) : الفحص المجهري للمركب $Hg_{2-x}Ag_xBa_2$ تحت ضغط هيدروستاتيكي 8 ton / cm^2 ودرجة حرارة تليدين (750°C) عندما $x=0.3$ و $y=0.1$



المصادر

7. Lynn J. W., "High Temperature Superconductivity", Springer-Verlag, (1990).
8. Omar M. A., "Elementary Solid State Physics Principles and Applications", Addison-Wesley, (1975).
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. H. Zhang, Supercon. Sci. Technol., V. 10, P.218, (1997).
11. A.J. Batista, M.T.D. Orlando, L. Rivero, R. Cobas, E. Altshuler, physica C 383, 365-373, (2003).
12. Schilling A., Halliger E. 'physica', V.157, P.144, (1989).
13. Ali, Abdul-Kareem D., Ph.D. thesis, Mosul University, Feb. 2007.
14. Kadham A. M., Ali A. D., 'Sept. of Phys.', No.15, P.23, (2002).
- 1- يحيى نوري، "فيزياء الحالة الصلبة"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعه الموصل، (1990).
2. Hag A. U. "The Advant of Higher Temperature Super Conducting Materials", Science Technology and Development V. 7,3, (1988).
- 3-الر اوي، صبحي سعيد، جابر شاكر، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعه الموصل، (1989).
- 4-الشاذلي، عبدالفتاح، "فيزياء الجوامد"، الدار العربية للنشر والتوزيع، (2003).
5. Gautreau R., Sarin W., "Modern Physics", McGraw-Hill Companies, (1999).
6. Rohlf, "Superconductivity Concepts", HyperPhysics R.Nave, Georgia Stat University, (2005).

Effect of Partial Substitution of Ag, Sr on Structure and Electrical of High Temperature $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ Super conductor

Abdul Kareem D. Ali, Khalid H. Erzaej

(Received: 12 / 5 / 2013 — Accepted: 24 / 6 / 2013)

Abstract

The prepared compound $\text{Hg}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ high electrical conductivity at high temperatures, using the solid-state reaction methods. By Using theme of annealing in an atmosphere saturated with oxygen and different proportions of (x, y) as the value of $x = (0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$ and $(y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$. samples have been prepared at annealing temperature of 750°C , Under hydrostatic pressure $8 \text{ ton} / \text{cm}^2$. Through our study of the X-ray diffraction using X-ray machine (XRD) and found that the compound of the type-Tetragonal. therefore study electric properties of compound obtained best critical temperature ($T_c = 142\text{K}$). Also, a scanning electronic microscope was used to study the surface structural properties, and to determine the rates of elements in the composite.