تأثير التعويض الجزئي ل Ag و Sr على الخواص التركيبية للمركب $Tl_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{10+\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية

صبحي سعيد الراوي
قسم الكهرباء،كلية الهندسة ،جامعة تكريت
خالد حمدي رزيج
عبد السلام ساقي باقي
قسم الفيزياء،كلية التربية ،جامعة تكريت

الخلاصة:

حضرت عينات فائقة التوصيل عند درجات الحرارة العالية من النوع (2223) Tl $(Tl_{2-x}A_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{10+\delta})$ ، بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، وعند درجة الحرارة التلبيد (840° C) لمدة (24h) بمعدل تسخين (2° C/min) وضغط هيدروستاتيكي (8 ton /cm^2)، أظهرت دراسة حيود الاشعة السينية (XRD) للمركب (Tl2223) انه ذو تركيب بلوري من نوع الرباعي القائم (Tetragonal) وذات ابعاد شبيكة (A° a=b=3.91) و(A° c=33.54). وكذلك تم دراسة تأثير التعويض الجزئي للعنصر (Sr) في (Ba) وبنسب مختلفة ل (0.1,0.2,0.3) حيث (x=y) وقد أظهرت نتائج الدراسة من خلال فحص التركيب البلوري للمركب بان التركيب يبقى محافظا على النوع الرباعي القائم ضمن المدى ($0 \le x = y \le 0.3$)..

المقدمة:

مركبات الثاليوم يمكن ان توصف بالصيغة التالية $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_mO_{m+2n+2}$ حيث عندما m=1,2 , n=1,2,3 شخصت من قبل begom [1] هناك ستة انواع من هذه المنظومة البروفسكايت مثال على ذلك , $Tl_1Ba_2Ca_1Cu_2O_7$, $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_9$

$Tl_1Ba_2Cu_1O_5$ عندما m=1 , n=1,2,3 نحصل على وحدات شبيهة بيروفسكايت النحاسي التي تحتوي على واحدة واثنتين وثلاث طبقات منفصلة من طبقات CuO مفصولة ب Tl–O احادي الطبقة على التوالي . عندما m=2 , n=1,2,3 نحصل على ثلاث وحدات من بروفسكايت النحاسي تحتوي واحدة واثنين وثلاث من مستويات CuO مفصولة بطبقة Tl–O مزدوجة على التوالي.

للاختصار تشير هذه الى الاطوار Tl–1223 , Tl–2021 , Tl–2122 , Tl–2223 , Tl–1021, Tl–1122 , [2–7] مثل سائر HTSC وهذه العناصر لها تراكيب طبقية ولكن التركيب يبدو واضحا للتراكيب المتعددة مع مختلف n,m .

في عام (1988) م اكتشف HTSC من قبل Sheng and Haman ذو نظام Tl–(Ba-Cu-O) والذي يملك (T_C) اعلى من درجة غليان سائل النتروجين اضيف (Ca) الى المركب وكانت النتيجة جيدة مما دفع العلماء الى اجراء عدة أبحاث للتعرف على الاطوار المرافقة لهذا النظام. كما درس Beyers في نفس العام التركيب البلوري للانظمة Tl-2022 وكذلك Tl-2122 ولنظام Tl-2223 فوجد ان الأول ذو طور Orthorhombic، وان كل من Tl–2122، Tl–2223 ذو طور Tetragonal وان وحدة الخلية في الأطوار الثلاثة هي من نوع متمركز الجسم وان أبعاد الشبكية لوحدة الخلية البنائية هي a=b=3.85 A^o وان c=29.39 A^o ل Tl-2122 وان a=b=3.822 A^o، c=36.26 A^o ل TL-2223. كذلك قام Kajitan وآخرون (1990) باعادة دراسة التركيب البلوري ل Tl-2122، Tl-2223 باستقصاء تقنية تفاعل الحالة الصلبة ايضا وبينوا ان أبعاد الشبيكة للأطوار المذكورة هي، a=b=3.85 A^o، c=29.24 A^o ، a=b=3.853 A^o، c=35.63 A^o على التوالي.في عام 1993 قام Natatame وآخرون بدراسة الخواص التركيبية ل Tl-2223 المصنع بطريقة تقنية الأغشية رقيقة وباستخدام طريقة الاستئصال الليزري Laser ablation method اذا استخدموا طريقة حيود الأشعة السينية اذ بينوا ان النظام المذكور هو من نوع رباعي قائم.في عام (1997) م قام الباحث Fathulla M. وآخرون بدراسة الخواص التركيبية والكهربائية للمركب $Tl_{2-x}Re_xBa_{2-y}Sr_2Cu_3O_{10+y}$ والذي حضر عند درجات حرارة تلبيد 850 ◦C درجة مئوية عن طريق تفاعل الحالة الصلبة من خلال اجراء التعويض الجزئي لعناصر الأتربة

النادرة (En,Ho,La,Tm) بدلا من Tl تم الحصول علئ درجات حرارية حرجة عالية (اعلئ من السابق)(125K) لكل المركبات والتي لها نظام رباعي التركيب. [8-11] .

1-الجانب النظري :

يمكن التعرف على التركيب البلوري لمادة ما ودراسة الترتيب الذري في الشبيكة البلورية، او حتى تصويره باستخدام اشعة ذات طول موجي في حدود المسافة البينية للذرات والتي تصل لبضعة انكرستومات وانسب الموجات لهذا الاستخدام هي موجات الاشعة السينية (x-ray) والموجات المصاحبة للالكترونات والنيوترونات، وللحصول على تفاصيل جيدة للشبيكة البلورية يقتضى ان يكون التفاعل بين الموجات ضعيفة لدرجة تسمح بان تنفذ الموجات لعدة مستويات داخل البلورة بحيث يتاح لها ان تداخل تداخلا بناءا.

تمكن براك من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الاشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها. وفي هذا النموذج افترض براغ ان المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن ان تعكس الاشعة السينية. وبذلك استنتج براك قانونه على صورة: $n\lambda=2d_{hkl}\sin\Theta$ (1)

حيث (Θ) زاوية سقوط الاشعة و(λ) الطول الموجي للاشعة ،(n) عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس و(d_{hkl}) المسافة البينية لمجموعة المستويات (hkl). ويمكن حساب ابعاد الشبيكة (a,b,c) بعد معرفتنا لاعداد ميلر (hkl) والمسافة (d) من معلومات المعطاة من بيانات (x-ray) وباستخدام العلاقة التالية:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{k_1^2}{b^2}+\frac{l_1^2}{c^2} \qquad (2)$$

2-الجانب العملي :

حضرت النماذج بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ،في البدء توزن كمية من المواد عالية النقاوة من المركبات BaO,CaO,CuO وبنسب وزنية (2:2:3) تطحن الخليط بواسطة مطحنة من العقيق للحصول على مسحوق ذات دقائق لاتتجاوز أقطارها (50μm).وهذا المسحوق يخلط مع كمية أخرى من مواد ذو نقاوة عالية من المركب Tl_2O_3 وذلك للحصول على خليط من مركب $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+}$,بعد الطحن تكبس تحت ضغط هيدروستاتيكي

($8\ ton/cm^2$) للحصول على أقراص (pellets) ذات أقطار (1.3cm) بسمك (0.1cm) حيث توضع الأقراص داخل أفران مبرمجة وتضخ كمية من(O_2) بمعدل (1 L\h) ويتم رفع درجة حرارة الفرن إلى 840) °C خلال (24h) وبمعدل ($2°C\frac{°}{min}$) ثم تترك العينة لمدة (12h) داخل الفرن ومن ثم تبرد تدريجيا الى درجة حرارة الغرفة وبهذا تكون المركبات معدة للفحوصات اللازمة.

3- النتائج العملية والمناقشة : تم تحضير اربع عينات كالاتي :

- $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$
- $Tl_{1.9}Ag_{0.1}Ba_{1.9}Sr_{0.1}Ca_2Cu_3\ O_{10+\delta}$
- $Tl_{1.8}Ag_{0.2}Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ca_2Cu_3\ O_{10+\delta}$
- $Tl_{1.7}Ag_{0.3}Ba_{1.7}Sr_{0.3}Ca_2Cu_3\ O_{10+\delta}$

استخدم جهاز (XRD) من نوع (Phillips PW 1140/00 Cu Kα) ذو التيار 30 mA وذات الفولتية 40 KeV ، 2 Θ ضمن المدى (20-60) وطول موجي A° 1.54 . حصلنا على البيانات والمنحنيات الخاصة لكل عينة وتم تحليل منحنيات (X-ray) من خلال متابعة ثلاثة عوامل مهمة وهي موقع القمم وشدة القمم وعرض القمم (الحدة) فضلا على تراكب القمم عند الزوايا الكبيرة وإزاحة القمم عن مواقعها.الشكل رقم (1) يبين منحني المركب $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$.وفيها نجد أن العناصر ظهرت في مواقعها مقارنة مع المنحنيات العالمية وفيها تظهر قمم واضحة وحادة بالأخص عند $^\circ$ 35.2= Θ 2. وتميل هذا الشكل إلى رباعي قائم (Tetragonal). ولكن مزيج من الاطوار (2122) و (2223) ومن خلال معرفتنا لقيمة d (المسافة بين مستويات البلورية) المعطاة ضمن بيانات x-ray.والتي تحقق قانون براك [12].

$$n\lambda=2d_{hkl}\sin\Theta$$

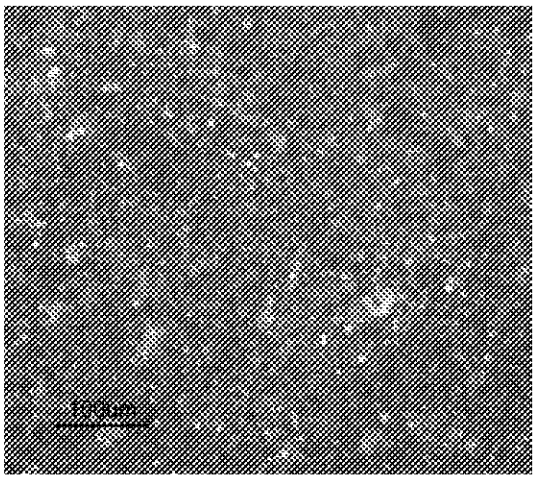
وباستخدام برنامج Cart x-ray والمقارنة مع النماذج العالمية تم الحصول على أعداد ميلر للقمم (hkl) ومن ثم أيجاد أبعاد الشبيكة من خلال القانون [12] .

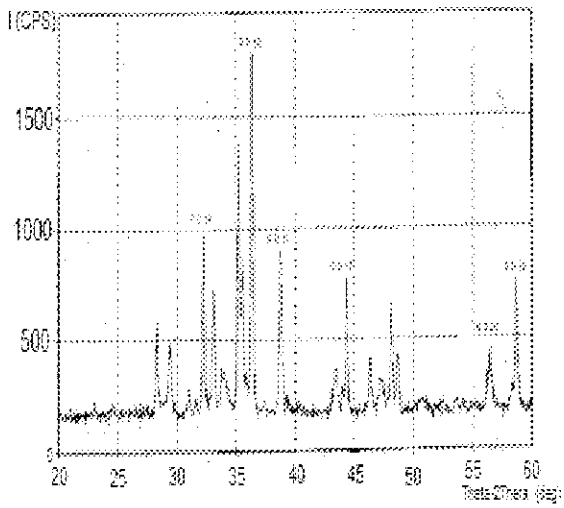
$$\frac{1}{d^2_{hkl}}=\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{k_1^2}{b^2}+\frac{l_1^2}{c^2}$$

- وكانت أبعاد الشبكية (A° a=b=3.91) و(A°c=33.54) ،الشكل رقم (2) يبين تأثير التعويض الجزئي عنصر (Ag) و (Sr) على الخواص التركيبية للمركب عند(x=y=0.1)

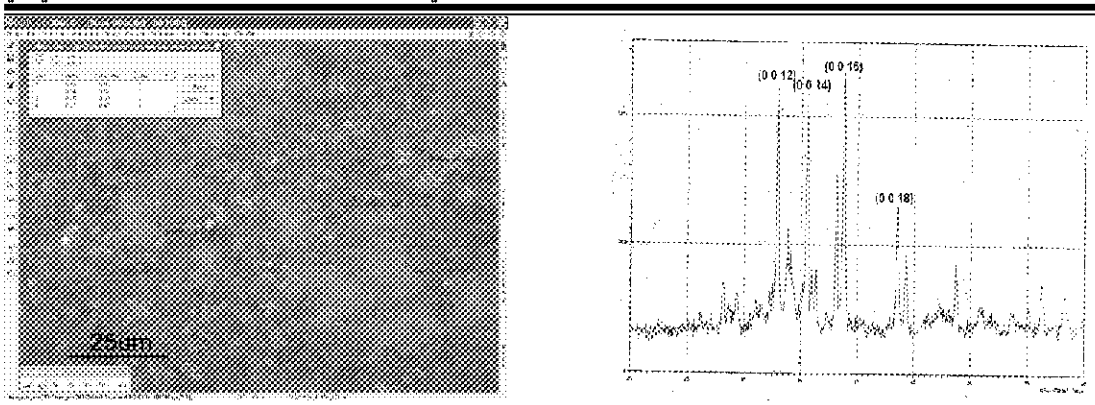
لتصبح المركب بالصيغة التالية $Tl_{1.9}Ag_{0.1}Ba_{1.9}Sr_{0.1}Ca_2Cu_3\ O_{10+\delta}$, ومن خلال مراقبة القمة عند ($2\ \Theta = 35.2^\circ$) نلاحظ ارتفاعا في شدة القمة وزيادة في حدتها وبقي المركب محافظا على شكله الرباعي القائم (Tetragonal) وبأبعاد شبيكة $A^\circ c=39.5$ ،$A^\circ a=b=3.8$، الشكل(3) يبين تأثير التعويض الجزئي لعنصر(Ag) و (Sr) على الخواص التركيبية للمركب عند x=y=0.2 ليصبح المركب بالصيغة التالية $Tl_{1.8}Ag_{0.2}Ba_{1.8}Sr_{0.2}Ca_2Cu_3\ O_{10+\delta}$, لاحظنا ارتفاعا في شدة الحيود عند ($2\Theta = 35.2^\circ$) مع زيادة حدة عرض القمة،وان المركب اصبح اكثر انتظاما وكانت أبعاد الشبيكة عند هذا التعويض ($A^\circ a=b=3.92$) ($A^\circ c=39.6$) ومن خلال الشكل (4) أظهرت نتائجنا عند زيادة نسبة(Ag) و (Sr) في المركب المذكور الى (x=y=0.3) بقي المركب محافظا على الشكل الرباعي القائم وبأبعاد شبيكة ($A^\circ a=b=3.84$) و($c = 37.68\ A^\circ$) ..

ومن الجدير بالذكر من خلال ملاحظتنا للأشكال الاربعة لم يحدث اي ازاحة (Shifting) للقمم بشكل ملحوظ عن مواقعها وهذا يدل على عدم حدوث شد سواءً منتظم او غير منتظم اثناء عملية التعويض و التلبيد ومن خلال متابعتنا للتركيب السطحي بواسطة المجهر الضوئي نلاحظ ان هذا الانتظام يتفق مع الخواص التركيبية المدروسة من خلال ال (X-Ray)
وان الحجم الحبيبي (اقطار الحبيبات) تميل الى الانتظام و التجانس .

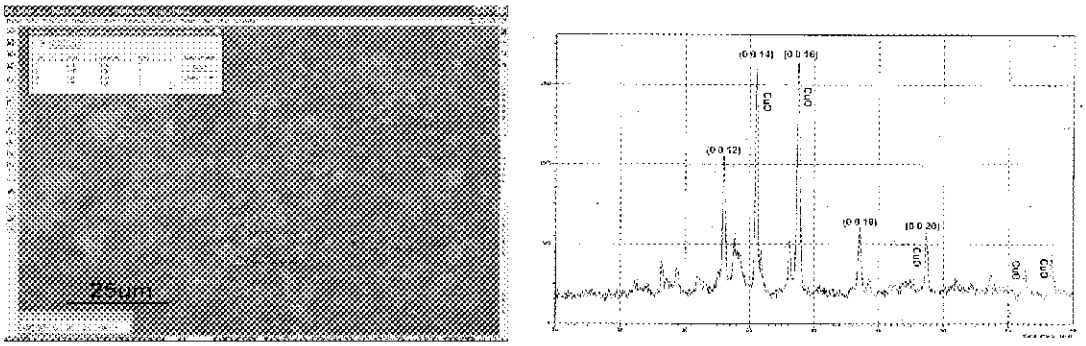




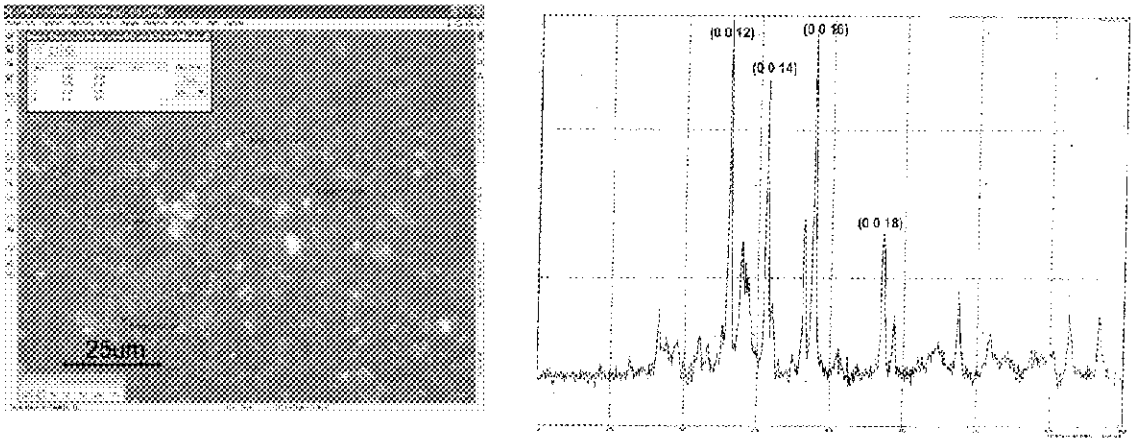
شكل رقم (1) يبين دراسة حيود الاشعة السينية للمركب المحضر عند(x=y=0) والمجهر الضوئي



شكل رقم (2) يبين دراسة حيود الاشعة السينية للمركب المحضر عند(x=y=0.1) والمجهر الضوئي



شكل رقم (3) يبين دراسة حيود الاشعة السينية للمركب المحضر عند(x=y=0.2) والمجهر الضوئي



شكل رقم (4) يبين دراسة حيود الاشعة السينية للمركب المحضر عند (x=y=0.3) والمجهر الضوئي

4-الاستنتاجات :

1- من خلال دراسة حيود الأشعة السينية للمركب $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ والذي تم تحضيره عند درجة حرارة تلدين (840° C) وضغط هيدروستاتيكي (8 ton /cm^2) تبين انه يمتلك تركيب بلوري من النوع الرباعي القائم (Tetragonal) .

2- عند التعويض الجزئي للعنصر (Sr) و (Ag) في العنصر (Ba) للمركب $Tl_2Ba_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{10+\delta}$ وبنسب مختلفة ل (x=y) بقي المركب محافظا على تركيبه الرباعي القائم عندما كانت نسبة التعويض x=y=0.1,0.2,0.3 مع تحسين الخواص التركيبية للمركب (Tl2223) ، وهذا التحسين في خواص المركب المذكور قد يؤثر ايجابيا على درجة الحرارة الحرجة للمركب.

Refernce:

[1] R. Hott, R. Kleiner, T. Wolf & G. Zwicknag " "Frontiers in Superconducting Materials" Springer Verlag, Berlin, (2004).
[2] C. W. Chu, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7** (1997) 80
[3] A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Ishiura, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, Supercond. Sci. Technol. **14** (2001) 504
[4] A. Iyo, Y. Aizawa, Y. Tanaka, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, Physica C **357-360** (2001) 324
[5] D. Tristan Jover, R. J. Wijngaarden, R. Griessen, E. M. Haines, J. L. Tallon, R. S. Liu, Phys. Rev. B **54** (1996) 10175
[6] Z. Y. Chen, Z. Z. Sheng, Y. Q. Tang,Y. F. Li, L. M. Wang, D. O. Pederson, Supercond. Sci. Technol. **6** (1993) 261
[7] R.M. Hazen, The Racofor S.C. (submit books) (1988).
[8] C. W. Chu, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 80
[9] D. Tristan Jover, R. J. Wijngaarden, R. Griessen, E. M. Haines, J. L. Tallon, R. S. Liu, Phys. Rev. B 54 (1996) 10175
[10] A. Iyo, Y. Tanaka, Y. Ishiura, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) 504
[11] Fathulua M.N , Ph.D.Thesis University of Baghdad (1997)
[12] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" Wiley (2005)

Effect of Partial Substitution of Ag and Sr on Structural Properties of the Superconductor Compound $Tl_{2-x}Ag_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{10+\delta}$ at High Temperatures

Subhi.S.R[1],Khaled.H.M[2], Abdul Salam .S.B[2]
Unversity of Tikreet, College of Engeerning,Dept of Electreic[1]
Unversity of Tikreet, College of Education,Dept of Physics[2]

Abstract:

The sample of high temperature superconductivity of type Tl-2223 ($Tl_2 Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$) have been prepared by using solid state reaction method . The samples have been prepared at the sintering temperature (840° C) for (24h) at average heating rate (2° C/ Min) and hydrostatic pressure (8 ton / cm^2).

The partial substitution effect of(Ag) in (Tl) and (Sr) in (Ba) in the compound as ($Tl_2Ba_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{10+\delta}$) has been investigated where (x= y= 0.1, 0.2 and 0.3). The X-Ray diffraction patterns were obtained , the compound has been characterized as (Tl-2223) having tetragonal structure with lattice parameters (a=b=3.91 A°) and (c= 33.54 A^o) for (x=y=0). Also the X-Ray diffraction data showed that the structure of the compound is tetragonal phase in the rang $(0 \leq x = y \leq 0.3)$.