

تأثير درجة حرارة التلدين على خواص المركب $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ فائق التوصيل الكهربي عند درجات الحرارة العالية

تاريخ استلام البحث 11/07/2001 - تاريخ قبوله 11/07/2002

ملخص

تم في هذا البحث دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على درجة الحرارة الحرجة والتركيب البلوري ونسبة الأوكسجين للمركب $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ فائق التوصيل الكهربي والمحضّر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وباستخدام طريقتي التلييد والتلدين عند درجات حرارية مختلفة. بينت نتائج هذه الدراسة أن درجة حرارة التلدين المساوية إلى 950°C للعينات المحضرة باستخدام ضغط كبس مساوي إلى 10 طن/سم² تمثل أفضل الظروف للحصول على عينات المركب فائق التوصيل الكهربي ذي التركيب البلوري نوع المعيني القائم والحاوي على نسبة عالية من الأوكسجين.

الكلمات المفتاحية: المركب $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ، حرارة التلدين، طريقة تفاعل الحالة الصلبة.

كاظم احمد محمد

عبدالكريم دهش علي

قسم الفيزياء، كلية التربية

جامعة الموصل

الموصل، العراق

Abstract

The effects of annealing on the critical temperature, crystal structure and the oxygen content of the high temperature $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor have been studied. These compounds have been prepared using the solid state reaction method. The results of this investigation showed that the annealing temperature 950°C for the samples prepared with compacting pressure of 10 ton/cm² is the best condition for obtaining the high temperature $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting compounds with optimum T_c and δ values and orthorhombic crystal structure.

Key words: $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor, annealing temperature, solid state reaction method.

Résumé

L'effet du recuit sur la température critique, la structure cristalline et la teneur en oxygène de superconducteurs $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ à haute température est étudié. Ces composés ont été préparés par réaction à l'état solide. L'étude montre que la température de recuit de 950°C pour les échantillons préparés sous pression de compactage de 10 ton/cm² constitue la meilleure condition préparatoire pour l'obtention de composés superconducteurs à haute température, avec des valeurs optimales de T_c et δ , et une structure cristalline orthorhombique.

Mots clés: Superconducteur $SrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Température de recuit, réaction à l'état solide.

K.A. MOHAMMED
A.D. ALI

Department of Physics
College of Education
Mosul University
Mosul, IRAQ

تم

التوصل إلى أن المركب $LaBaCuO$ يمتلك خاصية التوصيل الكهربي الفائق عند درجة حرارة 35K [1]. ولقد تمكن Chu et al. [2] من رفع درجة الحرارة الحرجة لنفس المركب إلى 40K و 52K باستخدامه للضغط في تحضير عينات المركب المذكور. كما استطاع Wu et al. [3] من الحصول على التوصيلية الفائقة للمركب $YBaCuO$ عند درجة حرارة 93 K. وكان Maeda et al. [4] و Sheng et al. [5] من أوائل الباحثين الذين استطاعوا أن يجدوا التوصيلية الفائقة في المركبات $Ti-Ba-Ca-Cu-O$ و $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ عند درجات حرارية أعلى من 100K. تطرق العديد من الباحثين إلى التطور التاريخي لخاصية التوصيلية الكهربية الفائقة عند درجات الحرارة العالية ونظرياتها [6]. كما اهتم عدد آخر من الباحثين بدراسة التركيب البلوري ومدى تأثيره على قيمة درجة الحرارة الحرجة، T_c للمركبات $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (إذ تمثل RE عنصر من العناصر الأرضية النادرة Rare Earth metals) وتم تحديده بالتركيب المعيني القائم (Orthorhombic) [7,8]. وبينت هذه الدراسات أن درجة الحرارة الحرجة في هذه المركبات تكون حساسة جدا تبعا لظروف تحضير العينة ونقاوتها. بين Wada et al. [4] أنه من الصعب جدا الحصول على نفس قيم T_c عند إعادة تحضير العينة نفسها. وبينت دراسات أخرى [9] أن التركيب البلوري للمركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ فائق التوصيل الكهربي هو أيضا من نوع المعيني القائم. وان هذا المركب يبقى محافظا على تركيبه في حالة التعويض الجزئي لعنصر اللانثانوم La في الايثريوم Y وأوضح أن توفر عاملي التركيب البلوري المعيني القائم والاحتواء على نسبة عالية

المقتنص (trapped field) وقوى الرفع (levitation forces) لعدد من العينات ذات التوصيلية الكهربائية الفائقة Y-Ba-Cu-O و Gd-Ba-Cu-O و Sm-Ba-Cu-O والمحضرة بطريقة الصهر في الهواء في جو قليل الأوكسجين. ووجد أن القيمة القصوى للمجال المقتنص تتغير من 1.0 إلى 1.5 تسلا وان جميع العينات أظهرت قيمة قصوى لقوة الرفع مساوية إلى 20Kgf [16]. كما تم دراسة تأثير الفضة، Ag على عمليات تحضير ومثانة (strength) عينات النظام BaCuO-Ag (RE) ووجد أن لعنصر الفضة تأثير إيجابي على مثانة هذه العينات مما سمح في مغنطة هذه العينات والحصول على قيمة عالية للمجال المغناطيسي المقتنص [17].

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير عينات المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة من خلال معاملة العينات حرارياً بطريقتي التليد والتلدين ودراسة مدى تأثير درجة حرارة التلدين على قيم درجة الحرارة الحرجة والتركيب البلوري ونسبة الأوكسجين في المركب المذكور. وتأتي هذه الدراسة مكملية لدراسات أخرى حول تأثير الضغط المستخدم في كبس العينة والتعويض الجزئي لبعض العناصر على خواص هذا النوع من المركبات ذات التوصيلية الكهربائية الفائقة عند درجات الحرارة العالية. ونظراً لقلة المعلومات المنشورة باللغة العربية حول طرق تحضير هذه المركبات ومعالجتها فسوف نقوم بإعطاء فكرة واضحة عن تحضير هذه المركبات السيراميكية ذات التوصيلية الكهربائية الفائقة $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ الحاوية على العناصر الأرضية النادرة (Rare Earth metals, RE).

التقنية التجريبية

تم تحضير عينات المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ بأخذ أوزان معينة وحسب نسب الأوزان الذرية من اوكسيد السماريوم (Sm_2O_3) و كاربونات الباريوم (BaCO_3) واوكسيد النحاس (CuO) المجهزة من شركة Fluka ذات نقاوة 99.9% ثم مزج هذه المساحيق وطحنها جيداً في بودقة المرمر (Agate mortar) لمدة كافية للحصول على خليط متجانس. يتم إضافة قطرات من كحول الأيزوبروبانول ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$) أثناء عملية الطحن لتفادي فقدان أجزاء من المسحوق أثناء عملية الطحن. يوضع هذا الخليط في بودقة داخل الفرن ذي منظم الحرارة، وترفع درجة حرارة الفرن إلى 950°C وبمعدل تسخين 120°C/hr ويبقى النموذج لمدة 12 ساعة عند هذه الدرجة الحرارية، ثم يترك ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة وبمعدل 30°C/hr . يوضح الشكل (1a) عمليات التسخين

من الأوكسجين ضروريان جداً لحدوث ظاهرة التوصيلية الكهربائية الفائقة في هذه المركبات. وكان لهذين العاملين ترابط وثيق في بعض المركبات مثل $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$. بينما يكونان مستقلان عن بعضهما في مركبات أخرى مثل $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$. لقد بين Schilling *et al.* [10] أن المركب Hg-Ba-Ca-Cu-O يمتلك خاصية التوصيلية الكهربائية الفائقة عند درجة الحرارة 130K . تمكن Chu *et al.* [11] من رفع درجة حرارة التحول المذكور إلى 153K لنفس المركب وذلك باستخدام الضغط. وجد Reiffers *et al.* [12] أن درجة الحرارة الحرجة للمركبين $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ و $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ المحضرين بطريقتي الكلسنة (Calcination) والتلدين (Annealing) مساوية إلى 85K لكليهما وان تركيبهما البلوري كان نوع المعيني القائم. كما أشار Page *et al.* [13] إلى أن التركيب البلوري للمركب فائق التوصيل الكهربائي $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ عند درجات الحرارة العالية هو أيضاً من نوع المعيني القائم. وقد بينت دراسة تأثير الضغط المستخدم عند كبس العينة على خواص المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ أن قيم درجة الحرارة الحرجة قد ازدادت بازدياد الضغط المستخدم في كبس العينة. تم الحصول على أفضل النتائج باستخدام ضغط كبس مساوٍ إلى 10 طن/سم² وان تركيب العينة كان من النوع المعيني القائم التام [14]. كذلك تم دراسة تأثير التعويض الجزئي لعناصر Eu و Sr و Zn في كل من العناصر Sm و Ba و Cu على التوالي على خواص المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ ذي التوصيلية الكهربائية الفائقة في درجات الحرارة العالية. أظهرت النتائج أن التعويض الجزئي لعنصر اليوروبيوم Eu في عنصر السماريوم Sm، المركب $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ وينسب لـ x مساوية إلى 0 و 0.05 و 0.1 و 0.2 و 0.3 لا تؤثر بصورة كبيرة على التركيب البلوري للمركب الناتج بل يبقى المركب محافظاً على هيئة تركيب المعيني القائم، بينما ازدادت قيم درجة الحرارة الحرجة من 88K إلى 107K عندما ازدادت قيمة x من 0 إلى 0.2 وعندما أصبحت قيمة x مساوية إلى 0.3 تحول التركيب البلوري للمركب من التركيب المعيني القائم إلى التركيب الرباعي وفقد المركب خاصية التوصيل الكهربائي الفائق وتحول إلى شبه موصل. أما التعويض الجزئي لعنصر السترونتيوم Sr في عنصر الباريوم Ba، المركب $\text{SmBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ وينسب لـ y مساوية إلى 0.1، 0.2، 0.3، 0.4 و 0.5 فقد أظهر تشوهاً في التركيب البلوري وانخفاضاً في قيم حجم وحدة الخلية ودرجة الحرارة الحرجة. أما التعويض الجزئي لعنصر الزنك Zn في عنصر النحاس Cu، المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_{7-8}$ وبنسبة لـ z مساوية إلى 0.3 فقد أدى إلى تشوه كبير جداً في التركيب البلوري وفقدان لخاصية التوصيل الكهربائي الفائق والتحول إلى شبه موصل [15]. تم دراسة توزيع المجال المغناطيسي

أما طريقة التلدين (Annealing method) فتجرى على العدد المتبقي من الأقراص المحضرة إذ توضع في الفرن الكهربائي وترفع درجة حرارتها إلى 600°C وبمعدل 120°C/hr وتبقى عند هذه الدرجة الحرارية لمدة 12 ساعة بعدها يتم رفع درجة حرارة الفرن من 600°C إلى 950°C وبمعدل 60°C/hr ويبقى عند هذه الدرجة لمدة 24 ساعة ثم تخفض درجة حرارة الفرن من 950°C إلى 600°C وبمعدل 30°C/hr ويبقى عند هذه الدرجة الحرارية أيضا لمدة 12 ساعة وبعد ذلك يتم خفض درجة الحرارة من 600°C إلى درجة حرارة الغرفة وبمعدل 30°C/hr ، والشكل (1c) يوضح طريقة التلدين وتتم هذه العملية في جو مشبع من الأوكسجين.

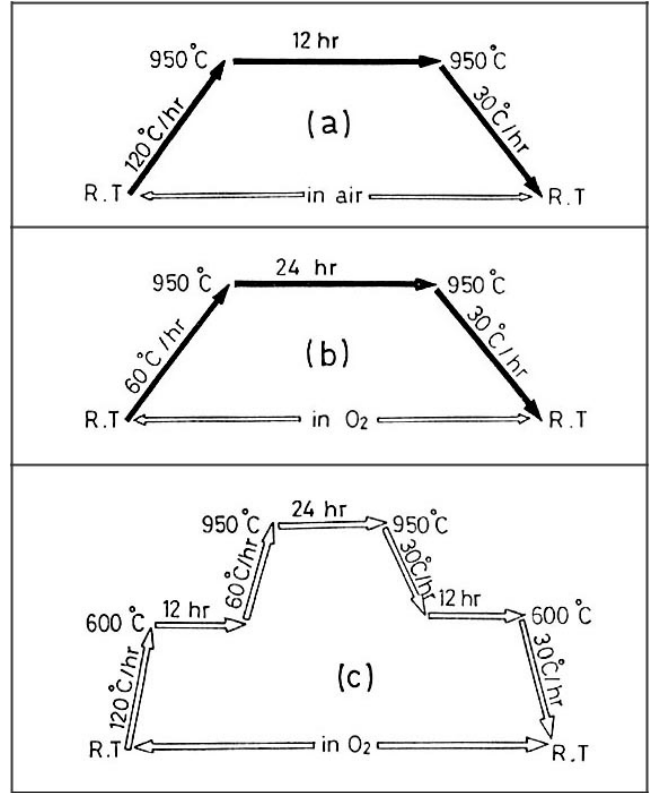
أما طريقة قياس المقاومة الكهربائية فتتلخص في قطع الأقراص على شكل متوازي المستطيلات ذي أبعاد تقريبية $1 \times 3 \times 12$ mm. بعدها يتم صقل وتنعيم السطح بواسطة جهاز للتنعيم (grinding). تم استخدام تقنية النقاط الأربعة (Four Point Technique) للحصول على قيمة المقاومة الكهربائية R (Electrical Resistance) وذلك بعمل أربع نقاط للتوصيلات الكهربائية على العينة باستخدام معجون الفضة (Silver Paste). تم الحصول على درجة الحرارة الواطنة باستخدام جهاز التبريد المغلق (Closed Cycle Refrigerator). يمكن إيجاد المقاومة النوعية (المقاومية) الكهربائية ρ (Electrical Resistivity) من العلاقة: $\rho = VA / IL$ إذ أن V و I و A و L تمثل فرق الجهد وشدة التيار الكهربائي ومساحة المقطع العرضي وطول العينة الواقع بين نقطتي قياس فرق الجهد على التوالي.

تم الحصول على طيف حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction spectrum) للعينات المدروسة بأخذ جزء من العينة وطحنه جيدا ووضعها على شريحة زجاجية بصورة متجانسة، وتوضع في جهاز الأشعة السينية ذو المصدر المشع $\text{CuK}\alpha$ ذات الطول الموجي 1.5405 \AA . وباستخدام قانون براك (Bragg's Law) في الحيود $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$. يمكن إيجاد معاملات (مؤشرات) ميلر (Miller Indices) (h, k, l) ومن ثم إيجاد قيم أبعاد وحدة الخلية a و b و c ومنها يمكن معرفة نوع التركيب البلوري للمركب قيد الدرس. وذلك باستخدام المعادلة الآتية:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

إن تحقيق العلاقة $a = b \neq c$ يمثل أحد الشروط المهمة في الحصول على التركيب البلوري من النوع المعيني القائم.

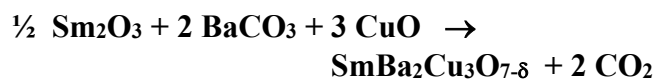
تم استخدام الطريقة الكيميائية طريقة التسحيح الايودي (Iodometric Titration) لتحديد نسبة الأوكسجين في المركب. وتتم بأخذ كمية من العينة 100 إلى 200 ملغم وطحنها جيدا ووضعها في دورق زجاجي ثم يضاف إلى

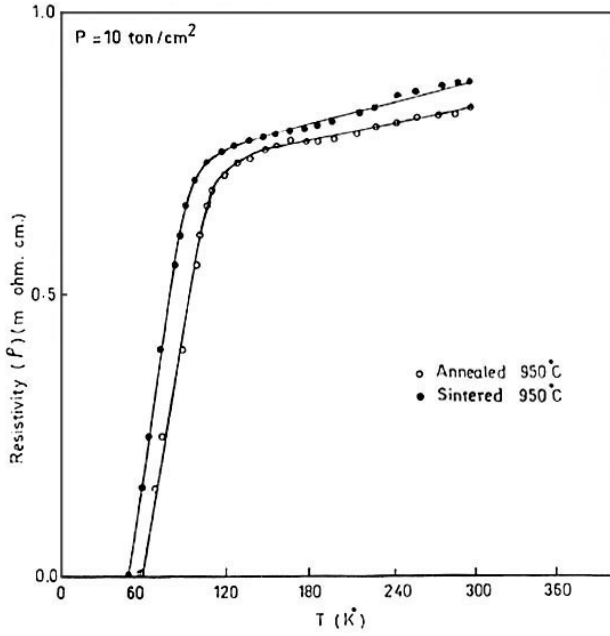


الشكل 1: يوضح خطوات المعاملة الحرارية للعينات المحضرة. (a) عمليات التسخين والتبريد في الهواء لخليط المساحيق الداخلة في تركيب العينة. (b) عملية التلدين في جو مشبع بالأوكسجين. (c) عملية التلدين في جو مشبع بالأوكسجين.

والتبريد في الهواء لخليط المساحيق. ثم تعاد عمليات الطحن والمزج والتسخين والتبريد السابقة مرة ثانية لتتم عملية التفاعل الكيميائي من ناحية وللتخلص من ثنائي اوكسيد الكربون الناتج من ناحية ثانية وتتم كل هذه العمليات في الهواء. وتختتم هذه العملية بتحضير العينات على شكل أقراص ذات قطر مساو إلى 12 mm وسمك 0.8 mm إلى 1.2 mm وباستخدام ضغط كيس مساو إلى 10 طن/سم². بعدها تتم المعالجة الحرارية للأقراص بطريقة التلدين أو التلدين.

تتلخص طريقة التلدين (Sintering method) بوضع عدد من الأقراص في الفرن الكهربائي وترفع درجة حرارته إلى 950°C وبمعدل 60°C/hr تبقى العينة عند هذه الدرجة لمدة 24 ساعة، بعدها يتم خفض درجة الحرارة تدريجيا إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل 30°C/hr . تتم عمليات التسخين والتبريد في جو مشبع من الأوكسجين. يوضح الشكل (1b) عملية التلدين المذكورة. يمكن أعمال التفاعلات الكيميائية النهائية التي تحدث أثناء عملية التلدين بالمعادلة الآتية:





الشكل 2: يوضح تأثير عمليتي التليد والتلدين على المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$.

الشكل (2) يبين علاقة المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ والمحضر باستخدام ضغط كبس مقداره 10 طن/سم² والمعامل حرارياً بطريقتي التليد والتلدين عند درجة حرارة 950°C. ومن ملاحظة هذا الشكل نجد أن قيمة درجة الحرارة الحرجة (T_{co}) كانت مساوية إلى 74K (48K) و 88K (62K) للعينات المحضرة بطريقتي التليد والتلدين عند درجة حرارة 950°C على التوالي. وتأتي هذه النتيجة مطابقة لنتائج الدراسات السابقة للمركب المذكور أحادي البلورة [12]. إن السبب في زيادة قيمة درجة الحرارة الحرجة يعود إلى أن التركيب البلوري للعينات المحضرة بطريقة التلدين قد اتخذ التركيب المناسب (المعيني القائم) عندما تم تلدينها لفترة زمنية أطول مما هي عليه في عملية التليد. وهذا يعني أن عملية التسخين عند الدرجة الحرارية المناسبة ولفترة زمنية كافية يوفر لذرات النحاس الظروف المناسبة لتنظيم العدد المناسب من ذرات الأوكسجين حولها وتكوين الأواصر المناسبة وتقليل التشوه في سلاسل اوكسيد النحاس الأحادي CuO ومستويات ثنائي اوكسيد النحاس CuO_2 واللذان تلعبان الدور الرئيسي في إحداث ظاهرة التوصيلية الفائقة في درجات الحرارة العالية وتعبير آخر تكوين النظام البلوري المعيني القائم التام الأكثر انتظاماً في هذه الحالة والذي يوفر ظروفًا أفضل لانتقال ما يسمى بمزدوجات كوبر (Cooper pairs).

كذلك تم استقصاء تأثير درجة حرارة التلدين على قيمة درجة الحرارة الحرجة للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ وذلك بدراسة العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة لعينات المركب المختلفة والملدنة عند درجات الحرارة 900°C و 910°C و 920°C و 930°C و 940°C

المسحوق 10 ml من محلول أيوديد البوتاسيوم (KI) و 5 ml من محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl). يتم خلط هذه المحاليل مع المسحوق باستخدام جهاز (magnetic sterrier). بعد ذلك يتم تحضير محلول ثايوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) وبتركيز مساو إلى 15 mg/ml. عند خلط محاليل HCl و KI يتكون محلول بني اللون. ثم يضاف محلول ثايوسلفات الصوديوم على شكل قطرات إلى المحلول السابق إلى أن يصبح لون المحلول بنياً غامقاً عندها يتم إيقاف إضافة قطرات محلول ثايوسلفات الصوديوم. ثم تضاف مادة النشأ المخفف بالماء. في هذه الحالة سوف يتغير لون الحلول من البني الغامق إلى الأزرق الداكن مما يدل على تحرر اليود. وبعد ذلك يتم إضافة قطرات من محلول ثايوسلفات الصوديوم ببطء إلى أن يتغير لون المحلول ويصبح عديم اللون. عندها تنتهي عملية التسحيح ويتم تسجيل حجم محلول ثايوسلفات الصوديوم الذي استخدم في هذه العملية.

إن تفاعل المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ مع حامض الهيدروكلوريك يحرر كلوريد النحاس (3CuCl_2) والأوكسجين (δO) اللذان يتفاعلان مع أيوديد البوتاسيوم ليتحرر المجموع الكلي للأوكسجين ($6.5 + \delta$) ويتحرر الأيودين (I_2). يتم إيجاد نسبة الأوكسجين في المادة من العلاقة الآتية:

$$\delta = \frac{[MA/MB] - [3ma/cV]}{[2ma/cV] - [Mo/MB]}$$

إذ أن MA و MB و Mo تمثل الوزن الجزيئي للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ وثايوسلفات الصوديوم والأوكسجين على التوالي. أما ma و V و c فتمثل كتلة المركب وحجم وتركيز ثايوسلفات الصوديوم على التوالي. إن تفاصيل الخطوات العملية مشروحة بالتفاصيل في المصدر [18].

النتائج والمناقشة

تم تحديد قيم درجات الحرارة الحرجة من خلال قياس المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة وتم تعريف درجة الحرارة الحرجة على أنها الدرجة الحرارية للمركب عندما تهبط المقاومة الكهربائية له إلى منتصف المسافة بين بداية الهبوط ونهايته، T_{cm} . والسبب في ذلك يعود إلى أن الهبوط في قيمة المقاومة الكهربائية لا يكون سريعاً في منطقة التحول إلى حالة التوصيل الفائق في المركبات متعددة البلورات (Polycrystalline) على عكس المركبات أحادية البلورة (Monocrystalline) التي يكون فيها الهبوط المذكور حاداً جداً. كذلك تم ذكر قيم درجات الحرارة الحرجة التي تصبح عندها قيمة المقاومة الكهربائية مساوية للصفر تقريباً، T_{co} .

عندما ارتفعت درجة حرارة التلدين من 900°C إلى 950°C وعند رفع درجة حرارة التلدين إلى 960°C و 970°C انخفضت قيم درجة الحرارة الحرجة إلى 80K و (57K) و 60K (42K) على التوالي وعليه تم اعتماد درجة الحرارة المساوية إلى 950°C على أنها أفضل درجة حرارة تلدين للمركب المذكور.

درجة الحرارة الحرجة $T_{cm} + 2$ (K)	درجة الحرارة الحرجة $T_{co} + 2$ (K)	درجة حرارة التلدين ($^\circ\text{C}$)
72	48	900
75	50	910
78	56	920
81	58	930
84	60	940
88	63	950
80	60	960
60	42	970

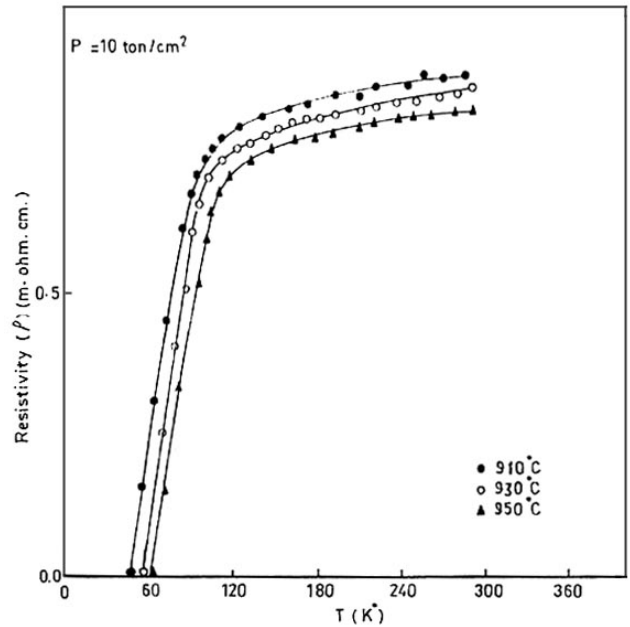
جدول رقم 1: قيم درجات الحرارة الحرجة مع درجة حرارة

التلدين.

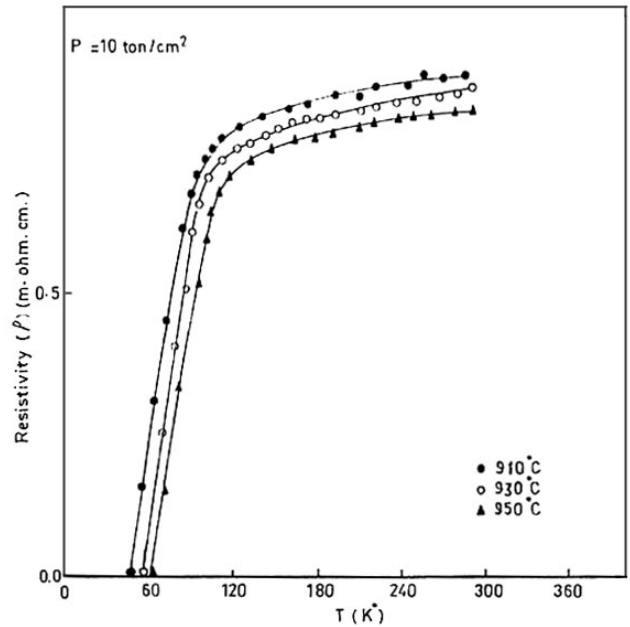
يوضح الجدول (1) قيم درجات الحرارة الحرجة ودرجة حرارة التلدين للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. جاءت نتائج هذه الدراسة مطابقة لنتائج الدراسات السابقة، إذ بين Fathi [19] أن درجة الحرارة الحرجة للمركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ازداد من 80K إلى 87K عندما ارتفعت درجة حرارة التلدين من 900°C إلى 950°C وان مدى (عرض) منطقة التحول كان مساويا إلى 50K تقريبا للعينات المحضرة بطريقتي التلديد والتلدين على التوالي. إن مدى التحول علاقة قوية بطبيعة تركيب المادة ويمكن اعتبار قيمة مدى التحول دليلا على بعد أو قرب تركيب المادة من التركيب البلوري المثالي (أحادي البلورة) ودليلا على نقاوة المادة. إن مدى التحول (أو سرعة الهبوط في قيمة المقاومة الكهربائية لهذه العينات) كان أفضل بكثير من نتائج عينات المركبات متعددة البلورات ذات التوصيل الكهربائي الفائق $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [20] و $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{2/3}\text{Y}_{1/3}\text{CuO}_{3-\delta}$ [21] والتي امتلكت مدى تحول مساوي تقريبا إلى 100K و 40K على التوالي.

يوضح الشكل (5) علاقة درجات الحرارة الحرجة مع درجة حرارة التلدين إذ تزداد درجة الحرارة الحرجة بازدياد درجة حرارة التلدين مع ثبوت ضغط كبس العينة عند القيمة 10 طن/سم² بصورة خطية تقريبا إلى درجة حرارة 950°C ثم تنخفض قيمتها انخفاضا حادا بزيادة درجة حرارة التلدين. إن لهذا الهبوط المفاجئ علاقة مع ما يحدث من تحول في التركيب البلوري للمادة. إذ نجد أن التركيب البلوري يكون من نوع المعيني القائم التام عند درجة الحرارة 950°C ثم يبدأ بالتحول إلى التركيب المكعبي ويفقد المركب خاصية التوصيلية الكهربائية الفائقة تدريجيا ويتحول إلى شبه الموصل. إن امتداد منحني

950°C و 960°C و 970°C .

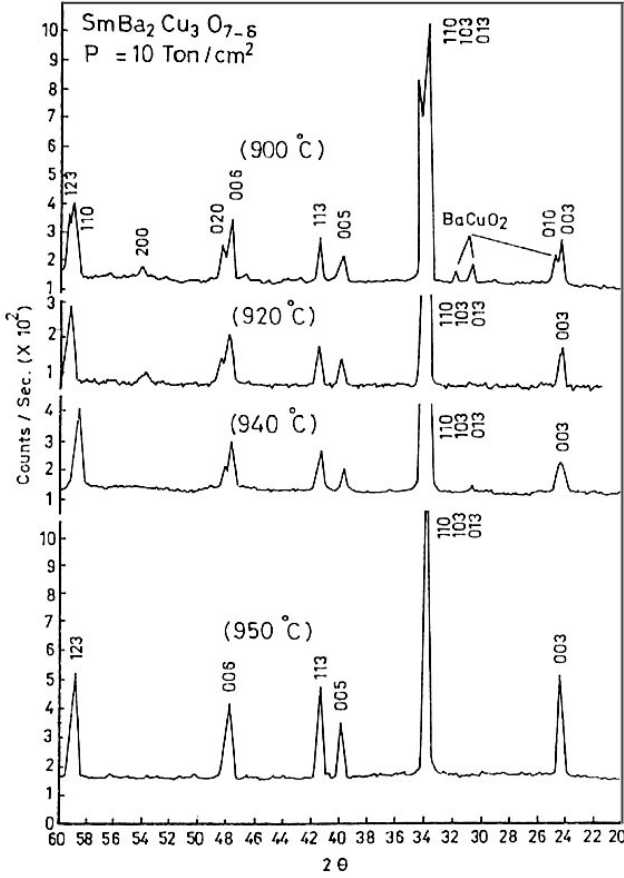


الشكل 3: يوضح علاقة المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة لعينات المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. الملدنة عند درجات الحرارة 900°C ، 920°C و 940°C و 970°C .



الشكل 4: يوضح علاقة المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة لعينات المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. الملدنة عند درجات الحرارة 910°C ، 930°C و 950°C .

يوضح الشكلان (3) و (4) نتائج دراسة تأثير التلدين على قيم درجات الحرارة الحرجة. أظهرت هذه العينات جميعها ظاهرة التوصيل الكهربائي الفائق عند درجات حرارية مختلفة وبينت أن درجة الحرارة الحرجة للعينات المذكورة قد ازداد من 72K (48K) إلى 88K (62K)



الشكل 6: يوضح طيف حيود الأشعة السينية للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
 ٨. المملنة عند درجات حرارية 910°C مختلفة.

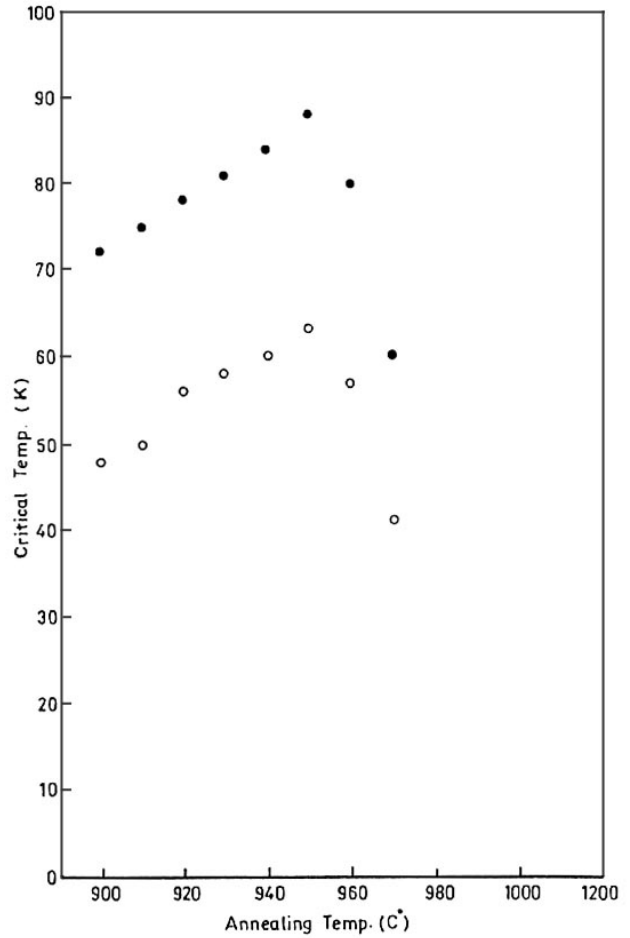
أظهرت العينة المملنة عند درجة حرارة 900°C قفما صغيرة وغير واضحة تتطابق مع التركيب البلوري للمركب BaCuO_2 . واختفت هذه القمم في طيف حيود الأشعة السينية للعينة المملنة عند درجة حرارة 950°C . أصبحت القمم العائدة إلى التركيب المعيني القائم أكثر وضوحاً. واعتماداً على هذه النتائج فقد تم اختيار درجة الحرارة 950°C على أنها أفضل درجة حرارة لتلدين لتحضير عينات المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ فائق التوصيل الكهربائي. تم إيجاد قيم أبعاد وحدة الخلية a و b و c ووجدت على أنها مساوية إلى 3.866 \AA و 3.899 \AA و 11.728 \AA على التوالي. تتطابق هذه النتائج مع نتائج الدراسات السابقة للتركيب البلوري للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ إذ كانت قيم a و b و c مساوية إلى 3.85 \AA و 3.91 \AA و 11.73 \AA على التوالي [12].

الاستنتاجات

يمكن تلخيص أهم النتائج التي توصلت إليها هذه الدراسة بما يأتي:

- 1- إن أفضل درجة حرارة لتلدين للحصول على المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ فائق التوصيل الكهربائي والمحصّر باستخدام ضغط كيس للعينة مقداره 10 طن/سم^2 كانت مساوية إلى 950°C .

الانخفاض في قيم درجة الحرارة الحرجة T_{co} و T_{cm} يشير إلى أن المركب سيفقد تركيبه البلوري نوع المعيني القائم وخاصة التوصيلية الكهربائية الفائقة ويتحول إلى مركب شبه موصل للكهربائية ذا تركيب بلوري نوع المكعبي التام إذا تمت عملية التلدين عند درجات حرارة مساوية تقريباً إلى 1100°C أو أكثر. كذلك تتفق نتائج هذه الدراسة لقيم درجات الحرارة الحرجة للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ مع نتائج دراسة *Hu et al.* [22] على المركب $(\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ الذي أظهر خواصاً للتوصيلية الكهربائية الفائقة عند درجة حرارة 95 K .



الشكل 5: يوضح علاقة درجات الحرارة الحرجة مع درجة حرارة التلدين.

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction) لتحديد التركيب البلوري لعينات المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ المحضرة بطريقة التلدين. إن نتائج طيف حيود الأشعة السينية للعينات المملنة عند الدرجات الحرارية 900°C و 910°C و 920°C و 930°C و 940°C و 950°C و 970°C يوضحها الشكل (6).

- [8]- Murphy D.W., Sunshine S.A., Van Dover R.B., Cava R.J., Bathlogg B., Zahurak S.M., and Schneemeyer L.F., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1888 (1987).
- [9]- Ganapathi L., Kumar A. and Narayan J., *Physica C*167, 669 (1990).
- [10]- Schilling A., Cantoni M., Guo J.D., and Ott H.R., *Nature*, 363, 56 (1993).
- [11]- Chu C.W., Gag L., Chen F., Huang Z.J., Meny R.L. and Xue Y.Y. *Nature*, 365, 323 (1993).
- [12]- Reiffers M., Samuely P., Kupka M., Hudak O., Diko P., Csach K., Miskuf J., Kavecansky V. and Ponomarenko N.M., *Modern Phys. Lett.*, B2, 1269 (1988).
See also : *Physica C*230, 354 (1994). & *Physica C*254 , 331 (1995).
- [13]- Page L., *Phys. Rev.*, B36, 3617 (1987).
- [14]- Mohammed K.A. and Ali A.D. *Journal of Science*, 6, 121 Tekreet University, Iraq (In Arabic) (2000).
- [15]- Mohammed K.A. and Ali A.D., *Journal of Science of Technology*, 13, Mentouri University, Algeria (in Arabic) (2000).
- [16]- Sawamura M. and Morita M., *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 774 (2002).
- [17]- Krabbes G., Hopfinger Th., Wende C., Dikol P. and Fuchs G., *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 665 (2002).
- [18]- Ali, A.D., M. Sc. Thesis, University of Mosul (in Arabic) (1998).
- [19]- Fathi S. J., Ph.D. Thesis, University of Baghdad (1993).
- [20]- Jassim. S.E, M. Sc. Thesis, University of Mosul (1996).
- [21]- Khan Y.J. *Material Science Letters*, 7, 374 (1988).
- [22]- Hu A., Sakai N. and Murakami M., *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 675 (2002).
- [23]- In-Gann Chen, fu-Chang and Maw-Kuen Wu, *Supercond. Sci. Technol.*, 15, 717 (2002). □

- 2- إن التركيب البلوري للمركب المذكور كان من نوع المعيني القائم التام.
- 3- كانت درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب مساوية إلى $88+2K$.
- 4- احتوى هذا المركب على نسبة مئوية عالية من الأوكسجين مساوية إلى 6.9.
- 5- يمكن الاستنتاج على أن المركب يفقد تركيبه البلوري المعيني نوع القائم وخاصة التوصيلية الكهربية الفائقة ويتحول إلى التركيب البلوري نوع المكعبي شبه الموصل إذا تمت عملية التلدين عند درجة حرارة $1100^{\circ}C$ تقريباً أو أكثر.

المصادر

- [1]- Bednorz J.G. and Muller K.A., *Z. Phys. Condensed Matter.*, B64, 189, (1986).
- [2]- Chu C.W., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J. and Wang Y.Q., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 405 (1987).
- [3]- Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L. Huang Z.J. Wang Y.Q. and Chu C.W., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908 (1987).
- [4]- Wada T., Suzuki, N., Maeda,T., Maeda A., Uchida S., Uchinokura K. and Tanaka S., *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1989 (1988).
- [5]- Sheng Z.Z. and Hermann A.M., *Nature*, 332, 55, 138 (1988).
- [6]- Ford P.J. and Saunders G.A. *High Temperature Superconductivity*, 38, 1 (1997).
- [7]- Nagarajan R., Vijayaraghavan R., Ganapathi L., Mohan Ram R.A. and Rao C.N.R., *Physica C*158, 453 (1989).