

تأثير التعويض الجزئي للعناصر Eu و Sn و Zn على خواص المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي

Soumis le 08/05/1999 – Accepté le 30/04/2000

ملخص

تمت دراسة تأثير التعويض الجزئي لعناصر Eu و Sr و Zn في كل من العناصر Sm و Ba و Cu على الترتيب على خواص المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ذي التوصيلية الكهربائية الفائقة في درجات الحرارة العالية. أظهرت النتائج أن التعويض الجزئي لعنصر اليوروبيوم Eu في عنصر السماريوم Sm أبقى المركب محافظاً على هيئة تركيب المعيني القائم بينما أدى إلى زيادة درجة الحرارة الحرجة من 88 K إلى 107 K عندما تزداد قيمة التعويض من 0 إلى 0.2. أما التعويض الجزئي لعنصر السترونتيوم Sr في عنصر الباريوم Ba بنسب 0 و 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 و 0.5 قد اظهر تشوها في التركيب البلوري و انخفاض في قيم حجم وحدة الخلية و درجة الحرارة الحرجة. أما التعويض الجزئي لعنصر الخارصين Zn في عنصر النحاس Cu بنسبة 0.3 قد أدى إلى تشوه كبير جدا في التركيب البلوري و فقدان لخاصية التوصيل الكهربائي الفائق.

كلمات المفتاح: التوصيلية الكهربائية الفائقة، درجة الحرارة الحرجة، التعويض، المركب SBCO.

كاظم أحمد محمد

عبد الكريم دهش علي

قسم الفيزياء، كلية التربية

جامعة الموصل

موصل، العراق

Abstract

The effects of partial of Eu, Sn, Zn in Sn, Ba and Cu metals respectively on the transition temperature, crystal structure and oxygen content of the high temperature $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supraconductor have been investigated. These results showed that the partial substitution of Sm with 0.1 and 0.2 of Eu metal raised the critical temperature from 88K to 107 K with no change in the crystal structure. On the other hand the partial substitution of Ba with 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 of Sn metal reduced the values of the critical temperature and distorted the crystal structure. The substitution of Cu with 0.3 of Zn caused both the loss of supraconductivity and the structural orthorhombicity.

Keywords: Superconductivity, critical temperature, substitution, SBCO compound.

Résumé

Les effets des substitutions partielles des atomes Sm, Ba et Cu par Eu, Sn et Zn respectivement sur la température critique, la structure cristalline et la concentration d'oxygène du matériau supraconducteur à haute température critique $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré que la substitution partielle de Sm par 0.1 et 0.2 Eu élève la température critique T_c de 88 à 107 K sans changement de structure cristalline, alors que la substitution de Ba par 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 Sn réduit la valeur de T_c et entraîne une déformation structurale. La substitution de Cu par 0.3Zn conduit à la disparition de la supraconductivité et de la structure orthorhombique.

Mots clés: Supraconductivité, température critique, substitution, composé SBCO.

A.M. KADHAM

A.D. ALI

Department of Physics

College of Education

University of Mosul

Mosul (Iraq)

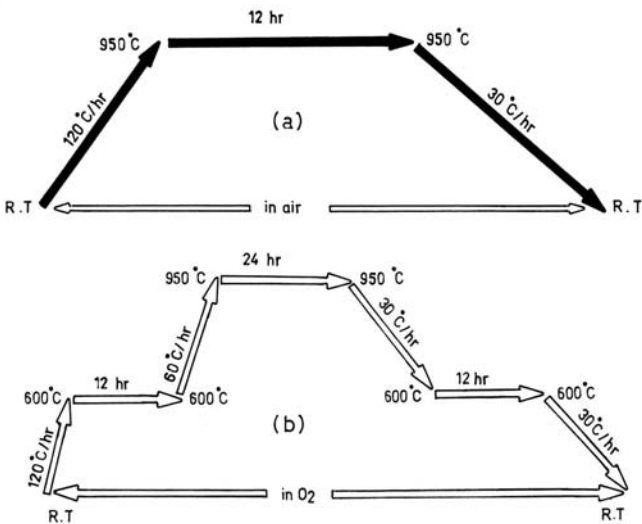
اكتشاف خاصية التوصيلية الكهربائية الفائقة في المركبات السيراميكية البيروفسكايت، Perovskites في درجات الحرارة العالية [1] اهتم العديد من الباحثين بدراسة التركيب البلوري Crystal Structure و نسبة الأوكسجين Oxygen content و علاقتهما بدرجة الحرارة الحرجة، T_c Critical Temperature حيث قام Khan [2] بدراسة تأثير التعويض الجزئي لعنصر السترونتيوم Sr في الباريوم Ba على درجات الحرارة الحرجة في المركب $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ووجد ان قيمة درجة الحرارة الحرجة تقل من 102K إلى 93 K مع زيادة تركيز السترونتيوم Sr اضافة الى التعويض في قيم ثوابت الشبكة a و b و c مما يؤثر على التركيب البلوري، لأن هذا التعويض يقلل من حجم وحدة الخلية و يؤدي الى اختلاف قيم a و b و نقصان في قيمة c في الشبكة البلورية و عندما يزداد الاختلاف في قيم a و b و c الى حد معين يتحول بعده التركيب البلوري من المعيني القائم Orthorhombic الى الرباعي Tetragonal و يتحول المركب من حالة التوصيل الفائق Superconductor الى حالة شبه الموصل Semiconductor. أما Ganapathi [3] فقد درس تأثير اضافة العناصر الأرضية النادرة Rare Earth Metals, RE في المركب $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي مستخدماً الخواص الكهربائية و طيف حيود الأشعة السينية. ووجد ان قيمة درجة الحرارة الحرجة تقل مع زيادة تعويض عنصر اللانثوم La، في عنصر الايتريوم Y للنسب 0 إلى 0.5 ثم تبدأ بالانخفاض مع زيادة نسبة التعويض، و

بعد

التقنية التجريبية Experimental Technique

تم تحضير عينات المركبات $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ و $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ وذلك بأخذ كتل معينة وحسب الأوزان الذرية من أكسيد السماريوم Sm_2O_3 و أكسيد اليوروبيوم Eu_2O_3 و كربونات الباريوم BaCO_3 و كربونات السترونتيوم SrCO_3 و أكسيد النحاس CuO و أكسيد الزنك ZnO والمجهزة من شركة [Fluka] ذات نقاوة 99.9% و مزج هذه المساحيق و طحنها جيدا في بودقة المرمر agate mortar لمدة كافية للحصول على خليط متجانس. توضع البودقة داخل الفرن ذو المنظم الحراري، و ترفع درجة حرارتها إلى 950°C و بمعدل تسخين 120°C/hr و يبقى النموذج لمدة 12 ساعة عند الدرجة الحرارية، ثم يترك النموذج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة و بمعدل 30°C/hr . يمكن توضيح هذه العملية من خلال ملاحظة الشكل (1a).

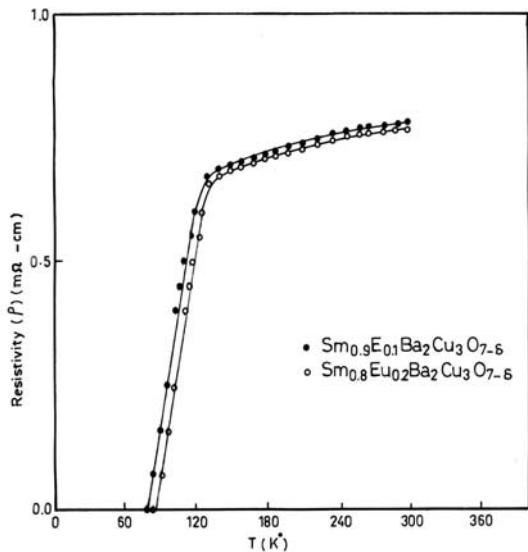
تم إعادة عملية الطحن و المزج مرة ثانية لتتم عملية التفاعل الكيميائي و للتخلص من ثاني أكسيد الكربون الناتج و تتم كل هذه العمليات في الهواء. و تخدم هذه العملية بتحضير العينات على شكل أقراص ذات قطر مساو إلى 12mm و سمك 0.8mm إلى 1.2mm و باستخدام ضغط مساو إلى 10طن/سم^2 . بعدها تتم المعالجة الحرارية للأقراص بطريقة التلدين Annealing method و تتخلص هذه الطريقة بوضع الأقراص في فرن كهربائي و ترفع درجة حرارتها من درجة حرارة الغرفة إلى 600°C و بمعدل 120°C/hr ثم تبقى العينة عند هذه الدرجة الحرارية لمدة 12 ساعة بعدها يتم درجة حرارة الفرن من 600°C إلى 950°C و بمعدل 60°C/hr و يبقى عند هذه الدرجة لمدة 24 ساعة ثم تخفض درجة حرارة النموذج من 950°C إلى 600°C و بمعدل 30°C/hr و يبقى عند هذه الدرجة الحرارية أيضا لمدة 12 ساعة و بعد ذلك يتم خفض درجة الحرارة من 600°C إلى درجة حرارة الغرفة و بمعدل 30°C/hr و الشكل (1b) يوضح طريقة التلدين و تتم هذه العملية في جو من الأوكسجين.



الشكل 1: مخطط المعاملة الحرارية للعينات المحضرة.

عندما تزداد نسبة التعويض إلى أكثر من 0.5 فإن المركب يفقد خاصية التوصيل الفائق و يتحول إلى شبه موصل، و باستخدام عملية التلدين لفترات طويلة استعاد المركب المذکور خاصية التوصيل الفائق. كذلك قام [4] Remsching بدراسة تأثير إضافة عناصر الخارصين Zn و الكاديوم Cd و الزئبق Hg في المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ على درجة الحرارة الحرجة و وجد بأن Tc تقل مع زيادة تركيز عنصر الخارصين في المركب المذكور. درس Veit et al. [5] تأثير تعويض العناصر الإنتقالية في المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ على درجة الحرارة الحرجة و وجد بأن Tc تقل كلما ازدادت نسبة العناصر الإنتقالية Transition Metals في المركب المذكور. هناك دراسات عديدة حول تأثير تعويض العناصر الأرضية النادرة في المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ برهنت جميعها على أن قيم درجة الحرارة الحرجة تزداد عموما عند التعويض، و تم تفسير هذه النتائج على أساس أن انصاف أقطار ذرات العناصر النادرة متقاربة جدا مع بعضها البعض، و هذا يؤدي إلى عدم حدوث تغير كبير في حجم وحدة الخلية بعد عملية التعويض. بينما وجد [6] Fathi عند تعويض عناصر الأرضية النادرة في المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. ان درجة الحرارة الحرجة للمركب تزداد عند إضافة العنصر Ho في العنصر Y. و عند تعويض السترونتيوم Sr في الباريوم Ba لاحظ انخفاض درجة الحرارة الحرجة للمركب المذكور. و قد حصل Jassim [7] على درجة حرارة حرجة للمركب $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ مساوية إلى 96K عند تعويض العنصر Ho في عنصر La في المركب بنسبة 0.2. تم دراسة تأثير درجة حرارة التلدين و الضغط المستخدم عند تحضير العينات على درجة حرارة التحول و نسبة الأوكسجين و التركيب البلوري للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي و المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة Solid State Reaction و باستخدام طريقتي التلدين Sintering و التلدين Annealing عند درجات حرارية مختلفة [8] لقد بينت نتائج هذه الدراسة ان درجة حرارة التلدين 950°C عند ضغط هيدروستاتيكي مساو إلى 10طن/سم^2 تمثل أفضل الظروف للحصول على عينات المركب الفائق التوصيل الكهربائي ذات التركيب البلوري من النوع المعيني القائم و الحاوي على نسبة عالية من الأوكسجين 6.901 و درجة حرارة تحول عالية مساوية إلى 88K تقريبا. و من الجدير بالذكر ان المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ تم تحضيره من قبل Reiffers et al. [9] و وجد بأنه يمتلك درجة حرارة تحول مساوية إلى 85K . تم تحديد التركيب البلوري لعينات المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ المحضره عند درجات حرارية مختلفة في جو من الأوكسجين باستخدام تقنيات مختلفة [10] Amira et al. و وجد بأن هذه العينات تمتلك التركيب المعيني القائم ذات الأبعاد البلورية $a=3.828\text{Å}$ و $b=3.888\text{Å}$ و $c=11.687\text{Å}$ و ان حجم وحدة الخلية كان مساويا إلى $V=173.90\text{Å}^3$.

ان الهدف من هذا البحث هو تحضير عينات المركبات $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ و $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ و $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ و دراسة تأثير التعويض الجزئي لكل من العناصر Zn و Sr و Eu في العناصر Sm و Ba و Cu على الترتيب على بعض خواص هذه المركبات مثل التركيب البلوري و درجة الحرارة الحرجة و نسبة الأوكسجين.



الشكل 2: علاقة المقاومة النوعية مع درجة الحرارة للمركب $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ لقيم x المساوية إلى 0.1 و 0.2.

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 بواسطة استخدام جهاز التبريد المغلق Closed Cycle Refrigerator. يمكن إيجاد المقاومة النوعية الكهربائية ρ Electrical Resistivity من العلاقة: $\rho = VA/IL$ حيث ان V و I و A و L تمثل فرق الجهد و شدة التيار الكهربائي و مساحة المقطع العرضي و طول العينة الواقعة بين نقطتي قياس فرق الجهد على الترتيب. وغالبا ما يتم تعريف درجة الحرارة الحرجة للمركبات احادية البلورة Singlecrystalline على أنها الدرجة الحرارية التي تهبط فيها قيمة المقاومة الى أقل قيمة ممكنة (صفر تقريبا). اما بالنسبة للمركبات متعددة البلورات Polycrystalline فغالبا ما يتم تعريف درجاتها الحرارية الحرجة على أنها درجة حرارة منتصف منطقة الهبوط في قيمة المقاومة الكهربائية.

تم الحصول على طيف حيود الأشعة السينية X-ray diffraction spectrum للعينات المدروسة بأخذ جزء من العينة و طحنه جيدا على شريحة زجاجية بصورة متجانسة، و توضع في جهاز الأشعة السينية ذو المصدر المشع $Cu\alpha$ ذات الطول الموجي 1.15405 \AA . وباستخدام قانون براك Bragg's Law في الحيود $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$. يمكن إيجاد معاملات ميلر Miller Indices (h,k,l) و من ثم إيجاد قيم ابعاد وحدة الخلية a و b و c ومنها يمكن معرفة نوع التركيب البلوري للمركب قيد الدرس. ان تحقيق العلاقة $a=b \neq c$ يمثل احد الشروط المهمة في الحصول على التركيب البلوري من النوع المعيني القائم. تم استخدام الطريقة الكيميائية طريقة التسحيح الأيودي Titration Iodometric لتحديد نسبة الأوكسجين في المركبات المختلفة. ان تفاصيل التقنية التجريبية مشروحة بالتفصيل في المصدر [8].

النتائج و المناقشة Results and Discussion

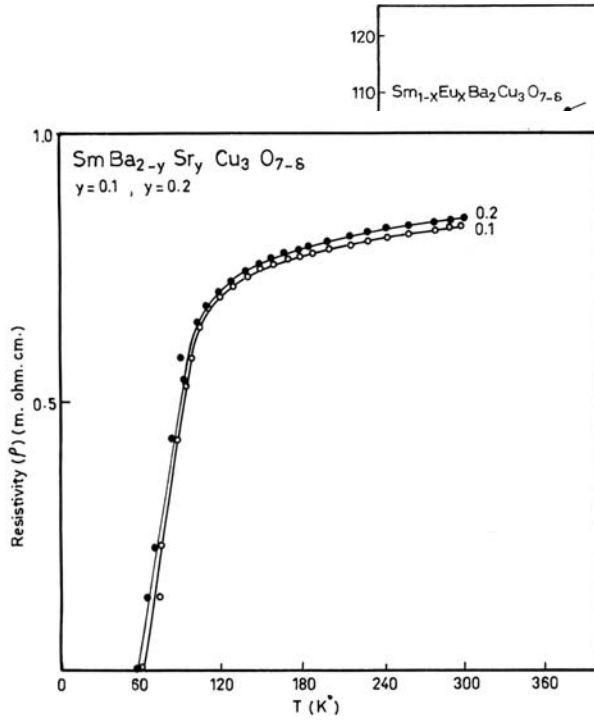
تم دراسة تأثير التعويض الجزئي للعنصر Eu في العنصر Sm، المركبات $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ لقيم x المساوية إلى 0 و 0.05 و 0.1 و 0.2 و 0.3 على درجة الحرارة الحرجة و التركيب البلوري و نسبة الأوكسجين للمركب الناتج. ان العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة للعينات الناتجة يوضحها **الشكلان 2 و 3**. يوضح **الجدول 1** قيم درجات الحرارة الحرجة للعينات التي تم دراستها. تم الحصول على T_c اعتمادا على التعاريف السابقة و هي درجة حرارة منتصف منطقة الهبوط في قيمة المقاومة الكهربائية، T_{cm} و درجة حرارة نهاية الهبوط *أقل قيمة للمقاومة، صفر تقريبا *، T_{co} . تبين هذه النتائج ان زيادة نسبة العنصر Eu من 0 إلى 0.2 في المركب ادت الى خفض قيم المقاومة النوعية عند درجة حرارة الغرفة و الى زيادة قيمة درجة الحرارة الحرجة من 88K إلى 107K و يمكن ان يعزى السبب في ذلك الى مساهمة العنصر Eu الايجابية التي تساهم في عملية الإزدواج في طبقة أوكسيد النحاس CuO الحرجة المسؤولة عن التوصيلية الفائقة و الذي سيؤدي الى زيادة درجة الحرارة. ومن النتائج الأخرى لأضافة العنصر Eu الى المركب

الشكل 3: علاقة المقاومة النوعية مع درجة الحرارة للمركب $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ لقيم x المساوية إلى 0 و 0.05 و 0.3.

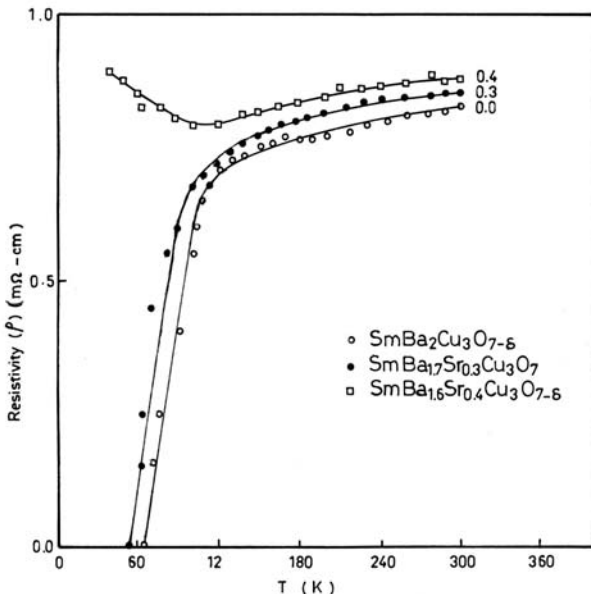
تركيب العينة Sample Composition	نسبة الأوكسجين Oxygen Content (± 0.01)	درجة الحرارة الحرجة Critical Temp (K) T_{co} T_{cm}	
$SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	6.90	63	88
$Sm_{0.95}Eu_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	6.92	68	93
$Sm_{0.9}Eu_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	6.93	77	100
$Sm_{0.8}Eu_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	6.97	83	107
$Sm_{0.7}Eu_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	-----	-----	-----
$SmBa_{1.9}Sr_{0.1}Cu_3O_{7-\delta}$	6.72	61	85
$SmBa_{1.8}Sr_{0.2}Cu_3O_{7-\delta}$	6.75	58	82
$SmBa_{1.7}Sr_{0.3}Cu_3O_{7-\delta}$	6.81	58	76
$SmBa_2Cu_3Zn_{0.6}O_{7-\delta}$	-----	-----	-----

جدول 1 درجة الحرارة الحرجة و نسبة الأوكسجين مع تركيز العينة المذكور. زيادة نسبة الأوكسجين من 6.90 إلى 6.97 و هذه الزيادة لها دور كبير في زيادة درجة الحرارة الحرجة في هذه المركبات المنقوصة الأوكسجين. و أدت زيادة نسبة Eu إلى 0.3 إلى فقدان المركب لخاصية التوصيل الكهربائي الفائقة و التحول الى حالة شبه الموصل. تتطابق هذه النتائج

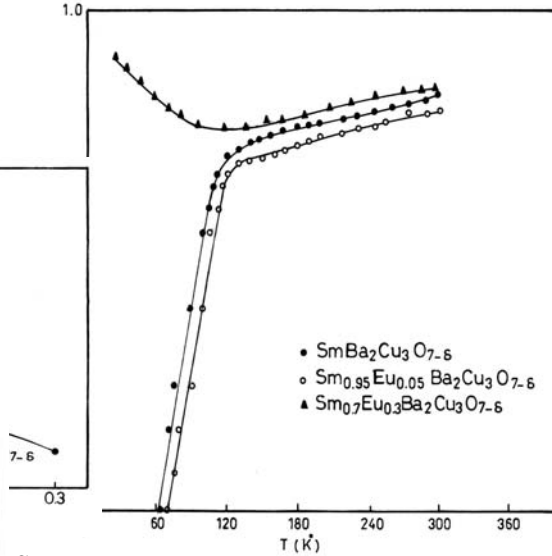
بأن هذه المركبات تتصرف وكأنها مركبات ذات تركيب المعيني القائم التام. أن سبب تصرف هذه المركبات بعد إضافة العنصر Eu و كأنها نماذج نقية يعزى إلى التشابه الكبير بين العنصرين Eu و Sm. و لكونهما يعودان إلى نفس الدورة من الجدول الدوري. حيث تتساوى أنصاف أقطارهما. كذلك يتشابه المدار الخارجي للأيونين المذكورين أعلاه و هذا يعني أن العنصر Eu يحل محل العنصر Sm في التركيب البلوري دون أحداث تغييرات محسوسة على قيم الإحداثيات a و b و c و من العوامل التي تساعد على هذا الإحتواء هو أن نصف قطر أيون عنصر الباريوم Ba يكون أكبر من نصف قطر أيون Eu. الجدول 2 يبين قيم ثوابته الشبكية البلورية للمركب $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و من ملاحظة هذه القيم نجد أن حجم وحدة الخلية ازداد بازدياد تركيز العنصر Eu في المركب المذكور في إحلاله محل العنصر Sm. أدت النسبة 0.3 إلى فقدان المركب لخاصية التوصيل الفائق و تصرفه كشبه موصل. يوضح الشكل 5 العلاقة بين قيم Tc و x، حيث نجد أن Tc تزداد بصورة خطية تقريبا في البداية ثم يقل معدل الزيادة للنسبة 0.2. تتطابق نتائج الأبعاد البلورية و حجم وحدة الخلية التي تم الحصول عليها للمركب $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ في هذه الدراسة مع نتائج دراسة Amira et al. [10] للمركب $Yba_2Cu_3O_{7-\delta}$.



الشكل 6: علاقة المقاومة النوعية مع درجة الحرارة للمركب $SmBa_2Sr_yCu_3O_{7-\delta}$. قيم y المساوية إلى 0.1 و 0.2.



مع نتائج باحثين آخرين مثل Fathi [6] و Ganapathi [3] إذ اشارت هذه الدراسات إلى زيادة قيمة درجة الحرارة الحرجة Tc للمركب $Yba_2Cu_3O_{7-\delta}$ عندما تم التعويض الجزئي للعنصر La في العنصر Y للنسب من 0 إلى 0.2 في المركب المذكور و عندما أصبحت نسبة العنصر La أكثر من 0.2 انخفضت قيمة درجة الحرارة الحرجة Tc مما يدل على أن الزيادة في قيمة x أدت إلى التثوه في التركيب البلوري للمركب.



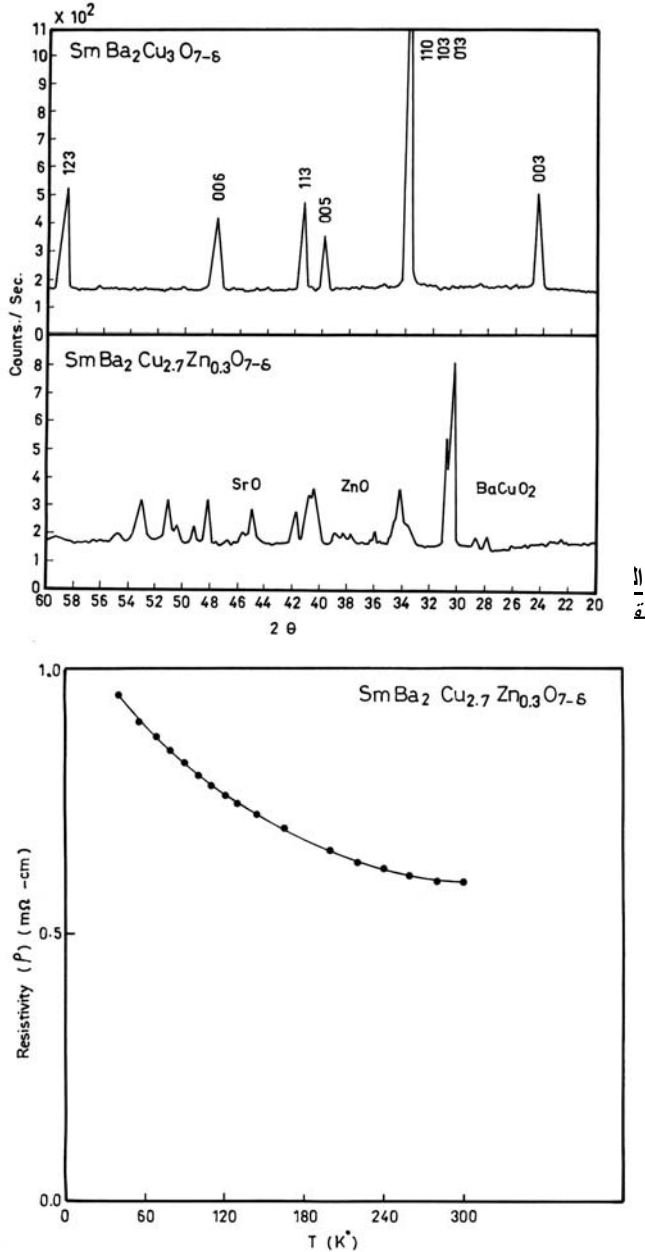
الشكل 4: صيف حيود الأشعة السينية للمركب $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ لقيم x المساوية إلى 0 و 0.1 و 0.2.

يوضح الشكل 4 صيف حيود الأشعة السينية للمركب $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ بعد تعويض العنصر Eu في العنصر Sm و بنسب x المساوية إلى 0 و 0.1 و 0.2 و من خلال استخدام زوايا الانعكاسات المختلفة في صيف حيود الأشعة السينية و استخدام قانون براك في الحيود تم إيجاد قيم أبعاد الخلية a و b و c و حجمها. أن قيم أبعاد الخلية و حجمها يوضحها الجدول 2. تبين هذه النتائج بصورة عامة أن التعويض بالعنصر Eu للنسب الأقل من 0.3 يبقى التركيب البلوري للمركب محافظا على هيئته لأن مواقع قمم انعكاسات الأشعة السينية المختلفة لم يحدث عليها تغيير كبير و أن تصرف تركيب العينات المختلفة

تركيب العينة Sample composition	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Sm Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.866	3.899	11.728	176.78
Sm _{0.95} Eu _{0.05} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.866	3.890	11.730	176.40
Sm _{0.9} Eu _{0.1} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.867	3.892	11.733	176.59
Sm _{0.8} Eu _{0.2} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	3.867	3.892	11.742	176.72
Sm Ba _{1.9} Sr _{0.1} Cu ₃ O _{7-δ}	3.866	3.899	11.720	176.66
Sm Ba _{1.8} Sr _{0.2} Cu ₃ O _{7-δ}	3.866	3.899	11.680	176.06
Sm Ba _{1.7} Sr _{0.3} Cu ₃ O _{7-δ}	3.866	3.899	11.620	175.15

كان مطابقا تماما للتركيب المعيني القائم التام. أن زيادة قيمة x في المركب أدت إلى زيادة في قيم المحور c و التي بدورها ستؤدي إلى زيادة حجم وحدة الخلية. وعندما تجاوز تركيز Eu النسبة 0.3 فقد المركب تركيبه المعيني القائم و تحول إلى التركيب الرباعي، تتطابق هذه النتيجة من نتائج كل من Fathi [6] و Jassim [7] حيث تم تعويض العناصر الأرضية النادرة مثل Eu و Ho في المركبات $Yba_2Cu_3O_{7-\delta}$ و $LaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ على الترتيب، ووجدا

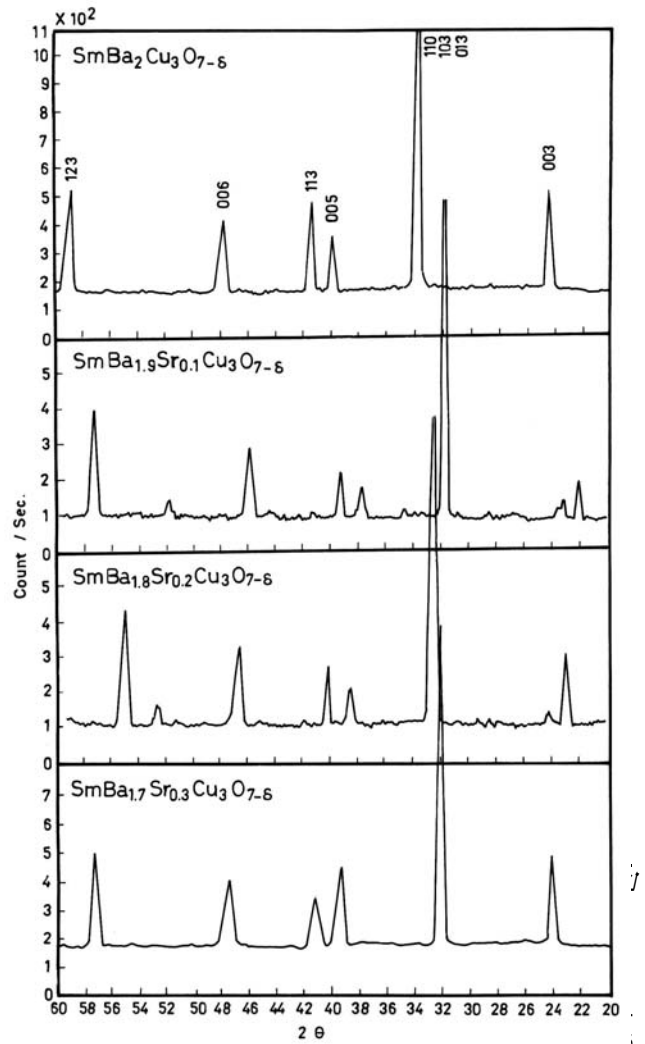
كما تمت دراسة خصائص المركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_{7-\delta}$ الفائق التوصيل الكهربائي بعد إضافة عنصر الخارصين Zn في عنصر النحاس Cu وبنسبة $z=0.3$. ان اضافة الخارصين تؤدي الى تغيير في التركيب البلوري للمركب المذكور، اذ اظهر قمم جديدة تعود للمركب BaCuO_2 لم تكن موجودة في المركب النقي $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ وقم تعود للمركبين CuO و ZnO وهي عبارة عن انعكاسات جديدة و ضعيفة تمثل في المواد المذكورة كشوائب الشكل 9. لذا فان احلال الخارصين محل النحاس في المركب المذكور يعطي نتائج سلبية على التركيب البلوري للمركب المسؤول عن ظاهرة التوصيل الفائق وبالتالي تحويله من الحالة ذات التوصيلية الفائقة الى الحالة شبه الموصلية والشكل 10 يبين علاقة المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة، كما يوضح الشكل 9 الخصائص التركيبية للمركب: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_{7-\delta}$.



الشكل 9: عرشفه المقاومة النوعية مع درجة الحرارة للمركب $\text{SmBa}_2\text{Cu}_{3-z}\text{Zn}_z\text{O}_{7-\delta}$ لقيم z المساوية الى 0.3. و تأتي هذه النتيجة متطابقة مع نتائج دراسة كل من Xiao et al [11] و Shafer et al [12] والتي اشاروا فيها الى ان التعويض الجزئي لعنصر الخارصين و الكالسيوم في النحاس في المركب $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ادى الى هبوط حاد في قيم Tc والى فقدان المركب لخاصية التوصيل الفائق و التحول

الشكل 7: علاقة المقاومة النوعية مع درجة الحرارة للمركب $\text{SmBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ لقيم y المساوية الى 0 و 0.3 و 0.4.

كذلك تم تحضير عينات المركب $\text{SmBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ وذلك بالتعويض الجزئي لعنصر الستروننتيوم Sr في عنصر الباريوم Ba و بنسب ل مساوية الى 0 و 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 و 0.5. أن نتائج دراسة علاقة المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة توضحها الأشكال 6 و 7 ومنها يتبين ان تعويض العنصر Sr في العنصر Ba في المركب $\text{SmBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ يسبب انخفاضاً في قيمة درجة الحرارة الحرجة و يزداد هذا الإنخفاض كلما زادت قيمة y في المركب المذكور كما هو موضحاً في الشكل 5 وإذا بلغت نسبة y الى 0.4 و 0.5 فإن المركب يفقد خاصية التوصيل الكهربائي الفائق ويتحول الى حالة شبه موصل و السبب في ذلك يعود الى ازدياد التشوه في



تحويل المركب الى موصل. إضافة العنصر Sr ليحل محل العنصر Ba في المركب المذكور ادى الى انخفاض نسبة الأوكسجين و قيمة المحور الأساسي c و ازداد هذا الإنخفاض كلما ازداد تركيز Sr في المركب. جاءت هذه النتائج متطابقة مع نتائج الدراسات السابقة [6] و التي أشارت الى أن التعويض الجزئي للعنصر Sr في العنصر Ba في المركب $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ سبب إنخفاضاً في قيمة درجة الحرارة الحرجة من 90K الى 78K لنسبة Sr المساوية الى 0.3 بينما يفقد المركب خاصية التوصيل الفائق عندما تزداد نسبة التعويض إلى أكثر من ذلك ويتحول الى شبه موصل.

كذلك أظهر هذا التعويض و من خلال دراسة طيف حيود الأشعة السينية ان التركيب البلوري يبقى محافظا على هيئة التركيب المعيني القائم.

2- اما التعويض الجزئي للعنصر Sr في الباريوم المركب $SmBa_2$ $Sr_yCu_3O_{7-\delta}$ لقيم y المساوية الى 0.1 و 0.2 و 0.3 و 0.4 و 0.5 فقد ادى الى نقصان في قيم درجة الحرارة الحرجة و نسبة الأوكسجين في المركب، كذلك اظهر التركيب البلوري انحرافا بسيطا في مواقع قمم انعكاسات الأشعة السينية و قلت قيمة الأحدثائي c مع زيادة نسبة Sr في المركب.

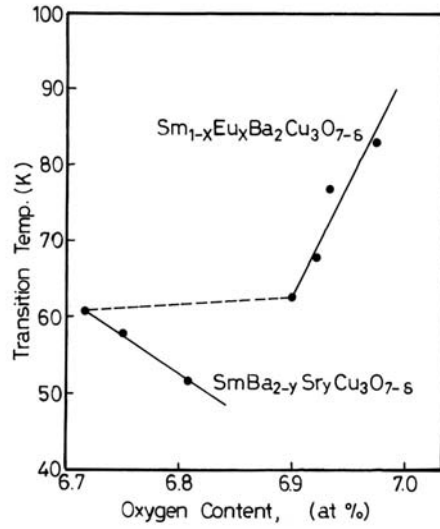
3- ادى التعويض الجزئي للعنصر Zn في العنصر Cu المركب $SmBa_2Cu_{3-z}Zn_zO_{7-\delta}$ لنسبة z المساوية الى 0.3 الى فقدان خاصية التوصيل الكهربائي الفائق و تحول المركب الى شبه موصل و أظهر التركيب البلوري تشوها كبيرا اذ ظهرت العديد من القمم الجديدة.

4- تميزت المركبات ذات التوصيل الكهربائي الفائق بامتلاكها للتركيب البلوري من النوع المعيني القائم اما المركبات ذات توصيلية اشباه الموصلات فامتازت بامتلاكها للتركيب البلوري من النوع الرباعي.

الهوامش REFERENCES

- [1]- Bednorz J.G. and Muller K.A., *Z. Phys. Condensed Matter*, 64,189 (1986).
- [2]- Khan Y.U., *Mater. Sci. Lett.*, 7, 374 (1988).
- [3]- Ganapathi L., Ashok K. and Narayan G., *Physica C*, 167, 669 (1990).
- [4]- Remsching K., Rogal P., Eibber R., Hilscher G., Pillmagr N. and Bauer E., *Physica C*, 153-155, 906 (1988).
- [5]- Veit M., Langen J., Galffy M., Jostar H.D., Erle A., Blumenroder S., Schmidt H., Zirngieble E. and Guntherodt G., *Physica C*, 153-155, 9001 (1988).
- [6]- Fathi S.J., PhD Thesis, University of Baghdad (1993).
- [7]- Jassim S.E., MSc Thesis, University of Mosul (1996).
- [8]- Ali A.D., MSc Thesis, University of Mosul (1998).
- [9]- 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).
- [10]- Amira A., Kezzoula F., Harieche R., Bouabellou A., Mosbah M.F. and Boulitif A., *Sciences & Technologie*, Université Mentouri, Constantine, Algérie, N°9, (1998), p.9.
- [11]- Xiao J., Streitz H. and Chein L., *Phys. Rev. B*, 35, 8782 (1987).
- [12]- Shafer M.W., Penney T., Olson B.L., Greene R.L. and Koch R.H., *Phys. Rev. B*, 39, 2914 (1989).
- [13]- Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G., Soderholm L., Volin K.J., Hitterman R.L., Grace J.D., Shuller I.K., Serge C.U., Zhang K., and Kleefish M.S., *Phys. Rev. B*, 36, 5719 (1987).

الى شبه موصل عندما تجاوزت نسبة التعويض 0.3. تم تحديد نسبة الأوكسجين في المركب باستخدام طريقة التسحيح الأيودي Iodometric Titration. والجدول 1 يوضح نتائج عملية التسحيح و نسبة الأوكسجين و درجة الحرارة الحرجة للعينات المدروسة. ان انخفاض نسبة الأوكسجين في العديد من المركبات المدروسة ادى الى انخفاض قيم درجة الحرارة الحرجة و الإبتعاد عن التركيب المعيني القائم التام. تتطابق هذه النتائج مع نتائج دراسة Jorgensen et al. [13] و التي وجد فيها ان نسبة الأوكسجين التي يحتويها المركب وبالتالي ظاهرة التوصيل الفائق لها علاقة وثيقة بالتركيب المعيني القائم، و ان الحد الفاصل بين حالة التوصيل الفائق و الحالة الإعتيادية تحدث عند نسبة 6.5 في المركب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. اما علاقة درجة الحرارة الحرجة و نسبة الأوكسجين في المركبات التي تم دراستها فيوضها الشكل 11 ، و الذي يبين ان قيم Tc تزداد او تنخفض بصورة خطية تقريبا مع تركيز كل من العنصرين Sr و Eu في المركبين $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و $SmBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-\delta}$ على الترتيب.



الشكل 11

و $SmBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-\delta}$

الاستنتاجات CONCLUSIONS

يمكن اجمال اهم النتائج التي تم التوصل اليها في النقاط الآتية:

- 1- عند التعويض الجزئي للعنصر Eu في العنصر Sm للمركب $Sm_{1-x}Eu_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ و بنسبة ل x مساوية الى 0.05 و 0.1 و 0.2 و 0.3 ازدادت قيم كل من درجة الحرارة الحرجة و نسبة الأوكسجين من 63K at R=0 الى 88K (R=0) الى 107K (at R=0) و من 6.90 الى 6.97 على الترتيب. و ذلك عند زيادة قيمة x من 0 الى 0.2 و في حالة زيادة قيمة x الى 0.3 اختفت ظاهرة التوصيل الكهربائي الفائق و أصبح المركب شبه موصل.