



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بغداد

كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

قسم الفيزياء

تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة

اطروحة مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد

لإكمال متطلبات نيل درجة الدكتوراه في فلسفة الفيزياء

تقدمها الطالب

حيدر محمد جواد حيدر

بكالوريوس 2005

ماجستير 2007

بإشراف

أ.د كريم علي جاسم

2019 م

1440 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَشْكُرَهُ لَوْلَا تَدْوِينَنَا
وَمَا كُنَّا لَنُحْيِيهَا لَكِنَّا نَحْنُ قَتْلَاءٌ وَنَحْنُ كَائِدَاتُ الْكَائِدَاتِ

وَمَا كُنَّا لَنُحْيِيهَا لَكِنَّا نَحْنُ قَتْلَاءٌ وَنَحْنُ كَائِدَاتُ الْكَائِدَاتِ
وَمَا كُنَّا لَنُحْيِيهَا لَكِنَّا نَحْنُ قَتْلَاءٌ وَنَحْنُ كَائِدَاتُ الْكَائِدَاتِ
وَمَا كُنَّا لَنُحْيِيهَا لَكِنَّا نَحْنُ قَتْلَاءٌ وَنَحْنُ كَائِدَاتُ الْكَائِدَاتِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَشْكُرَهُ لَوْلَا تَدْوِينَنَا
وَمَا كُنَّا لَنُحْيِيهَا لَكِنَّا نَحْنُ قَتْلَاءٌ وَنَحْنُ كَائِدَاتُ الْكَائِدَاتِ

أقرار المشرف

أقر بأن إعداد هذه الأطروحة الموسومة " تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة" المقدمة من قبل (حيدر محمد جواد حيدر) جرت تحت اشرافي في قسم الفيزياء - كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدكتوراه في علوم الفيزياء.

المشرف

التوقيع: 

الاسم : د. كريم علي جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم الصرفة(ابن الهيثم)

التاريخ: 18/3/2019 م

توصية رئيس قسم الفيزياء

إشارة إلى التوصية المقدمة من قبل الأستاذ المشرف أرشح هذه الأطروحة للمناقشة.

التوقيع: 

الاسم : د. سمير عطا مكي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان: كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)

التاريخ: 18/3/2019 م

أقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نقر ونشهد بأننا أطلعنا على هذه الأطروحة الموسومة (تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة) والمقدمة من قبل الطالب (حيدر محمد جواد حيدر) وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها وانها جديرة بالقبول لنيل درجة الدكتوراه في فلسفة علوم الفيزياء (الحالة الصلبة والمواد) وبتقدير (امتياز) في يوم الخميس المصادف 2019/6/27 .

رئيس اللجنة


التوقيع : 
الاسم : د. خالد هلال حربي

المرتبة العلمية : أستاذ


العنوان : جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)

التاريخ: 2019/7/1 م

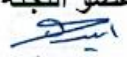
عضو اللجنة

التوقيع : 
الاسم : د. اسامة عبد العزيز داخل
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : الجامعة المستنصرية
كلية العلوم
التاريخ: 2019/7/1 م

عضو اللجنة

التوقيع : 
الاسم : د. اكرم رحيم جبر
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : الجامعة التكنولوجية
قسم هندسة المواد
التاريخ: 2019/7/1 م


عضو اللجنة

التوقيع : 
الاسم : د. ايسر جمعة ابراهيم
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة بغداد/ كلية التربية
للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)
التاريخ: 2019/7/1 م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع : 
الاسم : د. كريم علي جاسم
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة بغداد/ كلية التربية
للعلوم الصرفة (أبن الهيثم) .
التاريخ: 2019/7/1 م

عضو اللجنة

التوقيع : 
الاسم : د. شوقي خلف محمد
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة الكوفة
كلية التربية للنبات
التاريخ: 2019/7/1 م

صدقت من قبل مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة (أبن الهيثم)/جامعة بغداد.

التوقيع : 

الاسم : د. حسن احمد حسن
المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : عميد كلية التربية للعلوم الصرفة (أبن الهيثم) .

التاريخ: 2019/7/3 م

الإهداء

إلى مناع الإمام صاحب العصر والزمان

(عجل الله تعالى فرجه الشريف)

إلى والدي

قال تعالى بحقهما:

وَأَقْرَبَ رِثًا (وَأَقْرَبَ رِثًا) وَأَقْرَبَ رِثًا (وَأَقْرَبَ رِثًا) وَأَقْرَبَ رِثًا (وَأَقْرَبَ رِثًا)

إلى روح اخي علي

وإلى زوجتي

و اولادي

(علي) و (حسن) و (حسين)

وابنتي

(فاطمة)

أهدي لهم ثمرة جهدي

حيدر

شكر وتقدير

الشكر والثناء والحمد لله تعالى على جميع نعمه وتوفيقه على تجاوز كل الصعاب بحول منه وقوة وعلى إتمام هذه الأطروحة وأسأله بان يزيدنا من فضله ما احتجنا ومن علمه ما جهلنا.

والباحث إذ ينتهي من كتابة هذه الأطروحة يجد من واجب الوفاء ان يوجه تحية اجلالا وإكبار واعتزازاً كبيراً لبدي العزيز العراق العظيم واتقدم بالعرفان والاحسان وجزيل الشكر والتقدير الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة(ابن الهيثم)/جامعة بغداد لإتاحتها الفرصة لإكمال دراستي العليا وأخص بالذكر قسم الفيزياء متمثلاً برئيس القسم وكذلك الأستاذ الدكتور كريم علي جاسم الذي قام متفضلاً بقبول الإشراف على هذه الأطروحة ولم يبخل عليّ بالجهد والوقت وقد شملني برعايته العلمية. وكان بفضل توجيهاته السديدة وإرشاداته القيمة الأثر الكبير في انجاز هذه الأطروحة وإخراجها بصورتها التي هي عليها الآن.

وكذلك شكري وتقديري الى كل اعضاء الهيئة التدريسية في قسم الفيزياء في كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد - لما أبدوه لي من مساعدة طوال مدة دراستي.

كما أتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى أخوتي وزملائي في الدراسات العليا في كلية التربية ابن الهيثم على تعاونهم اللامحدود معي والذين كانوا رفقاء الرحلة بكل ما فيها من مشقة وعناء وفرح وسرور.

ومن واجب الوفاء والعرفان والامتنان ان أتقدم بأسمى احساس من الشكر الى زوجتي الغالية لما تحملته معي من عناء وصبر جميل وتعاونها معي في تذليل الصعوبات التي واجهتني في مدة البحث.

وأخيراً اشكر كل من أسدى لي نصحاً أو عوناً أو رفع يده بالدعاء لي بالتوفيق و ارجو من الله العزيز الكريم ان اكون قد أوفيت الجميع حقهم وان قصرت أو نسيت فإن الله خير مجازٍ لهم عني خير الجزاء انه سميع مجيب.

الباحث

الخلاصة

يتضمن العمل الحالي دراسة تأثير تغير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية لمجموعة من المركبات فائقة التوصيل $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$, $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$ و $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$, $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$ وبطرائق تحضير مختلفة، تفاعل الحالة الصلبة (SSR) والوصول جل (SG) والترسيب بالليزر النبضي (PLD). وتهدف الدراسة الى التحري عن الظروف وطريقة التحضير المثلى لتشكيل الطور العالي (Hg-1223),(Bi-2223),(Pb-2223),(Y-123) واستقراره ومحاولة الحصول على أعلى درجة حرارة انتقال حرجة (T_c -High)، وكذلك لمعرفة المديات الترددية التي من الممكن ان تعمل بها هذه العينات في الظروف الاعتيادية، ومنها الحصول على افضل الخصائص التركيبية والكهربائية للموصل فائق التوصيل.

حضرت العينات بالطرائق الثلاث، وذلك من خلال استخدام أوزان مناسبة من مساحيق اكاسيد ونترات عالية النقاوة. تم خلط المساحيق على مرحلتين، باستخدام الهاون اليدوي ولمدة ساعة كاملة ومن ثم استخدام خلاط كهربائي دوامي ولمدة (4hr)، وبعد اتمام عملية التحضير تم كبس خلطات المساحيق الناتجة باستخدام مكبس هيدروليكي وتحت ضغط كبس مقدارها (7ton/cm^2) ولمدة دقيقة واحدة، على شكل أقراص ذات قطر (1.5cm) وسمك يتراوح بين (0.15-0.25cm). ثم بعدها تم تلييد العينات في الهواء الاعتيادي وتحت درجات حرارة مختلفة ولفترات زمنية مختلفة باختلاف نوع المركب وطريقة التحضير وبمعدل تسخين (5°C/min) وذلك للحصول على مادة مترابطة ولضمان عملية انتشار تدريجي أمثل بين الذرات، ثم بعد ذلك تم تبريد العينات إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل التسخين نفسه.

أظهرت نتائج فحص حيود الاشعة السينية (XRD) ومن خلال قياس ثوابت الشبيكة (a,b,c) تبين امتلاك جميع العينات ذات الاساس Hg نظاماً بلورياً رباعي (Tetragonal)، اما العينات ذات الاساس Bi,Pb,Y فتمتلك نظاماً بلورياً معيني قائم (Orthorhombic)، وبينت احتواءها على النسبة الكبرى من الطور النقي العالي مع نسب

قليلة من الأطوار الواطنة مع ظهور بعض الشوائب، وان أعلى نسبة للطور العالي كانت للعينات المحضرة بطريقة الصول جل ولجميع المركبات. كما تم حساب النسبة (c/a) وحساب كثافة وحدة الخلية والحجم البلوري لجميع العينات. تم قياس المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة باستخدام تقنية المجسات الاربعة (Four-Probe Technique) وحصلنا من خلالها على قيم درجات حرارة الانتقال الحرجة، حيث ابدت جميع العينات سلوكاً فائق التوصيل وان أعلى درجة حرارة حرجة تم الحصول عليها للمركبات التي حضرت بطريقة الصول جل كانت تساوي $T_c = (126, 121, 103, 98.5)K$ لكل من العينات ذات الاساس Hg, Bi, Pb, Y وعلى التوالي، والتي امتازت كذلك بأعلى قيمة لفجوة الطاقة ومحتوى الاوكسجين في العينات المحضرة. اما الخواص العزلية للعينات التي تتضمن (ثابت العزل الحقيقي، وثابت العزل الخيالي، والفقدان العزلي، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) فقد تمت دراستها كدالة للتردد وللمدى (50Hz-1MHz) في درجة حرارة الغرفة، وقد لوحظ ان هناك ازدياداً واضحاً في الخواص العزلية للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي ولجميع المركبات، وان كل من ثابت العزل الكهربائي (الحقيقي والخيالي) وظل فقد العزلي يقلان مع زيادة التردد ويبدآن بالاستقرار بعد تردد (10kHz) وان التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد بازدياد التردد. ومنه نستنتج ان الخواص العزلية ولجميع العينات تعتمد كثيراً على كل من طريقة التحضير وكذلك على التردد.

كذلك تم الفحص المجهرى للعينات بعد عملية التلييد لطريقي (SSR, SG) وعملية التلدين لطريقة (PLD) من خلال الفحص بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) واطهرت النتائج تغيراً في الاحجام الحبيبية، حيث العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة تمتلك تركيباً رقائقياً بينما تمتلك العينات المحضرة بطريقة الصل جل تركيباً صفائحياً، اما العينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي فقد اظهرت النتائج تواجد تراكيب حبيبية على شكل صفائح مظلمة وجسيمات مضيئة على شكل بقع. وأخيراً تمت معرفة مكونات العينات (المحضرة بالطرائق الثلاث) ذات الاساس Hg من خلال فحوصات (EDX) للتأكد من مكونات العناصر الداخلة في المركب وبالنسب المقبولة وعدم وجود عناصر غير مرغوبة.

قائمة الرموز List of Symbols

المعنى الفيزيائي	الرمز	Term
درجة الحرارة الحرجة	T_c	Critical temperature
المجال المغناطيسي الحرج	H_c	Critical magnetic field
التمغظ	M	Magnetization
القابلية المغناطيسية	χ_m	Magnetic susceptibility
كثافة التدفق المغناطيسي داخل المادة	B_{int}	Internal magnetic flux density
كثافة التدفق المغناطيسي الخارجي	B_{ext}	External magnetic flux density
نفاذية الفضاء الحر	μ_0	Permeability of free space
كثافة التيار الفائق	J_s	Supercurrent density
عمق اختراق لندن	λ	London penetration depth
معامل لانداو-كينزبرك	k	Ginzburg-landau parameter
ثابت بولتزمان	K_B	Boltzman constant
المقاومية الكهربائية	ρ	Resistivity
حيود الاشعة السينية	XRD	X-Ray diffraction
التيار الحرج	J_c	Critical Current
المجال المغناطيسي الخارجي	H	External magnetic field
كتلة الإلكترون	m	Mass of electron
الكتلة الفعالة للإلكترون	m^*	Effective mass of electron
الكثافة الموضعية للحاملات الفائقة التوصيل	n_s	The local density of superconducting carriers
طول التشاكه	ξ	The coherence length
فجوة الطاقة فائقة التوصيل	E_g	Superconducting energy gap
كتلة النظير	\mathcal{M}	Isotopic masses

درجة حرارة ديبياي	θ_D	Debye temperature.
الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية	HTSC	High Temperature Superconductor
الطور ذات درجة الحرارة الحرجة الواطئة	LTP	Low – T_c phase
الطور ذات درجة الحرارة الحرجة العالية	HTP	High – T_c phase
النظام فائق التوصيل (HBCCO)	HBCCO	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ System
النظام فائق التوصيل (BBCCO)	BBCCO	$Bi_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ System
النظام فائق التوصيل (PBCCO)	PBCCO	$Pb_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ System
النظام فائق التوصيل (YBCO)	YBCO	$YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ System
معاملات الشبكة	a, b, c	Lattice parameters
معاملات ميلر	hkl	Miller index
عدد أفوكادرو	N_A	Avogadro's number
نسبة الاطوار	V_{ph}	volume fraction of the phases
محتوى الاوكسجين الاضافي	δ	Excess of oxygen content
الوزن الذري	W	Atomic Weight
الكثافة الكتلية	d_m	Density
التيار المار خلال العينة	I	the current passing through the sample
انخفاض الفولتية عبر الاقطاب	V	the voltage drop across the electrodes
سمك العينة	t	thickness of the sample
طول العينة	L	length of the sample
عرض العينة	w	width of the sample

درجة حرارة التحول الابتدائية	T_{c1}	onset of the transition temperature
درجة حرارة التحول النهائية) عندما تساوي المقاومة صفر)	T_{c2}	offset of the transition temperature at the zero resistivity point
ثابت العزل الكهربائي الحقيقي	ϵ'	Real dielectric constant
ثابت العزل الكهربائي الخيالي	ϵ''	Imaginary dielectric constant
ظل الفقد	$\tan\delta$	Loss tangent
التوصيلية الكهربائية المتناوبة	σ_{ac}	Alternate electrical conductivity
كثافة الحالة عند مستوى فيرمي	$N(E_F)$	Density of state at the Fermi level
دالة الموجة	ψ	Wave function
اداة التداخل الكمية فائقة التوصيل	SQUIDS	Superconducting Quantum Interference Devices.
التصوير الرنيني المغناطيسي	MRI	Magnetic Resonance Imaging.

الصفحة	اسم الموضوع	التسلسل
الفصل الأول - المقدمة والدراسات السابقة		
1	المقدمة واللمحة التاريخية	1-1
6	الدراسات السابقة	1-2
19	الهدف من البحث	1-3
الفصل الثاني - الجانب النظري		
22	المقدمة	2-1
22	خواص المواد فائقة التوصيل	2-2
23	درجة الحرارة الحرجة	2-2-1
24	كثافة التيار الحرج	2-2-2
24	المجال المغناطيسي الحرج	2-2-3
25	تأثير مازنر	2-2-4
27	اساسيات التوصيلية الفائقة	2-3
27	ازواج كوبر	2-3-1
27	طول التشاكه	2-3-2
28	عمق الاختراق	2-3-3
29	تأثير النظير	2-3-4
30	تأثير جوزيفسون	2-3-5
31	انواع الموصلات الفائقة	2-4
31	النوع الاول Types-I	2-4-1
32	النوع الثاني Types-II	2-4-2

34	نظريات الموصلات الفائقة ذات Tc الواطئة	2-5
34	نظرية لندن	2-5-1
36	نظرية كينزينبرك-لانداو	2-5-2
37	نظرية (BCS)	2-5-3
40	الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية (HTSC)	2-6
41	تراكيب البيروفسكايت	2-7
42	التركيب البلوري للأنظمة فائقة التوصيل	2-8
44	التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (HBCCO)	2-8-1
46	التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (BBCCO)	2-8-2
48	التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (PBCCO)	2-8-3
49	التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (YBCO)	2-8-4
50	نظريات الموصلات الفائقة ذات Tc العالية	2-9
50	آليات الازدواج في (HTSC)	2-9-1
50	الاليات النوعية للازدواج في التوصيلية الفائقة	2-9-1-1
51	آلية الازدواج المغناطيسية	2-9-1-2
52	آلية الاكسيتون للازدواج	2-9-1-3
53	آلية البلازمون للازدواج	2-9-1-4
54	آلية ثنائي القطب في التوصيلية الفائقة	2-9-1-5
55	تفاعلات الشبكة-الكترن	2-9-2
56	نظرية التيارات الدوارة	2-9-3
56	الفجوة الكاذبة	2-9-4
58	نظرية برم الالكترن	2-9-5

59	تطبيقات المواد فائقة التوصيل ذات درجات الحرارة العالية	2-10
الفصل الثالث - الجانب العملي		
63	المقدمة	3-1
63	تهيئة المواد الأولية	3-2
64	تحضير العينات	3-3
64	طريقة تفاعل الحالة الصلبة (SSR)	3-3-1
67	طريقة الوصول جل (SG)	3-3-2
70	طريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD)	3-3-3
75	الفحوصات والقياسات	3-4
75	فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD)	3-4-1
77	فحوصات المقاومة (ρ) ودرجة الحرارة الحرجة (Tc)	3-4-2
79	فحوصات الخواص العزلية (LCR)	3-4-3
80	فحوصات محتوى الاوكسجين (δ)	3-4-4
82	فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	3-4-5
83	فحوصات طاقة تشتت طيف الأشعة السينية (EDS)	3-4-6
84	فحوصات قياس السمك	3-4-7
84	طريقة قياس التداخل البصري بوساطة Tolonsky	3-4-7-1
85	طريقة المقياس الطيفي العاكس	3-4-7-2
86	ترسيب الاقطاب على شريحة الزجاج	3-4-8
الفصل الرابع - النتائج والمناقشة		
87	المقدمة	4-1
89	تحليل حيود الأشعة السينية	4-2

89	تأثير طرائق التحضير على المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	4-2-1
94	تأثير طرائق التحضير على المركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-2-2
98	تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-2-3
102	تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	4-2-4
106	نتائج فحوصات المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة	4-3
107	تأثير طرائق التحضير على المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	4-3-1
109	تأثير طرائق التحضير على المركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-3-2
112	تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-3-3
115	تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	4-3-4
118	نتائج فحوصات الخواص العزلية	4-4
118	ثابت العزل الحقيقي	4-4-1
120	تأثير طرائق التحضير على المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	4-4-1-1
122	تأثير طرائق التحضير على المركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-4-1-2
125	تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-4-1-3
127	تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	4-4-1-4
130	ثابت العزل الخيالي	4-4-2
130	تأثير طرائق التحضير على المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	4-4-2-1
133	تأثير طرائق التحضير على المركب $Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-4-2-2
135	تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	4-4-2-3
137	تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	4-4-2-4
139	ظل الفقد العزلي	4-4-3
140	تأثير طرائق التحضير على المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	4-4-3-1

142	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$	4-4-3-2
144	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$	4-4-3-3
146	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	4-4-3-4
148	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	4-4-4
151	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$	4-4-4-1
153	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$	4-4-4-2
155	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$	4-4-4-3
157	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	4-4-4-4
159	نتائج فحص طيف تشتت الطاقة (EDX)	4-5
162	نتائج فحص المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	4-6
163	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$	4-6-1
167	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$	4-6-2
171	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$	4-6-3
175	تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	4-6-4
179	مقارنة بين العينات للمركبات الأربعة	4-7
179	طريقة تحضير تفاعل الحالة الصلبة (SSR)	4-7-1
180	طريقة تحضير الصول جل (SG)	4-7-2
181	التحضير بطريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD)	4-7-3
الفصل الرابع - الاستنتاجات والدراسات المستقبلية		
182	الاستنتاجات	5-1
185	والدراسات المستقبلية	5-2
186	المصادر	

الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

*Introduction and Literatures
Survey*

1-1 المقدمة و اللوحة التاريخية Introduction and Historical Review

تعد الموصلية الفائقة إحدى الظواهر التي تُمثل كمزيج بين حالتين مترابطتين بشكل آني، هما الحالة الأولى ممثلة في التوصيلية المثالية والحالة الثانية في الدايمغناطيسية المثالية، تحدث هذه الظاهرة مع عدد من المواد عند تبريدها إلى درجة حرارة منخفضة تسمى بالدرجة الحرارية الحرجة (critical temperature)، حيث تفقد فيها المادة مقاومتها الكهربائية فجأة لتصل إلى قيمة صفرية لتتحول من الحالة الاعتيادية (Normal State) إلى حالة التوصيلية الفائقة (Superconducting) وان قيمة درجة الحرارة الحرجة تختلف من عنصر لآخر ففي العناصر النقية يكون الهبوط في المقاومة مع درجة الحرارة هبوطاً حاداً ولكن في المركبات تقل المقاومة تدريجياً، ولا تمثل الدرجة الحرارية الحرجة المعيار الوحيد لتحقيق الموصلية الفائقة للمواد، فهناك معياران آخران، هما المجال المغناطيسي الحرج (Hc) (critical magnetic field) وكثافة التيار الحرج (Jc) (critical current density). لقد كان وما زال لمفهوم التوصيل الفائق الأمل الأكبر في التكنولوجيا الحديثة ومنها التقدم نحو استخدام طرائق وإساليب من شأنها التقليل من استهلاك المواد والطاقة. [1]

تحدث حالة التوصيلية الفائقة في تشكيلة واسعة من المواد، منها العناصر البسيطة كالقصدير والالمنيوم وبعض أشباه الموصلات (المطعمة بنسبة عالية من الشوائب) وأنواع مختلفة من السبائك المعدنية وفي مركبات سيراميكية معينة تتكون من ذرات النحاس والأكسجين، حيث يطلق على هذه المركبات تسمية (Cuprates) وهي مواد فائقة التوصيل ذات درجات حرارة انتقال عالية، وان ظاهرة التوصيلية الكهربائية الفائقة لا تحصل في المعادن الفيرومغناطيسية ولا في المعادن النبيلة مثل الذهب والفضة، وتعد من الظواهر الميكانيكية الكمية ولا يمكن فهمها على أنها تجسيد لظاهرة الموصل المثالي ضمن إطار الميكانيك الكلاسيكي. [2]

بدأ الاهتمام في الآونة الأخيرة بالحصول على مواد ذات توصيلية فائقة للكهربائية وذلك لأهميتها الصناعية، لذلك سنستعرض في هذا الفصل لمحة تاريخية بسيطة عن الموصلات مفرطة التوصيل ومن ثم الدراسات السابقة والهدف من البحث.

لاحظ الهولندي كاميرلنك أونيس (Kmmerring Onnes) في عام 1911، واثناء استعماله التبريد بالهليوم السائل ان الزئبق يفقد مقاوميته الكهربائية عندما تنخفض درجة حرارته الى اقل من (4.2°K)، ومن خلال هذا الاكتشاف ادرك وجود ظاهرة جديدة في المواد الصلبة تدعى بظاهرة التوصيل الفائق الكهربائي (Electrical Superconductivity) [3]، وبعد عام واحد اكتشف انه من الممكن ان ترجع قيمة المقاومة الى قيمتها الطبيعية عند تسليط مجال مغناطيسي قوي بما فيه الكفاية، وفي عام 1913 وجد ان عنصر الرصاص (Pb) يكون فائق التوصيل عند درجة حرارة اكبر بقليل من الدرجة الحرجة للزئبق (7.2°K) [4]. وفي عام 1933 اكتشف كل من مازنر واوخسنفيلد (Meissner & Ochsenfeld) اهم الخواص الاساسية للمواد فائقة التوصيل، حيث لاحظا فيه ان مجالاً مغناطيسياً ضعيفاً يُطرد من الموصل فائق التوصيل عندما يتم تبريده الى درجة حرارة منخفضة (تحت درجة حرارة الانتقال)، والذي يحصل متى ما وجد حقل مغناطيسي قوي بما فيه الكفاية للتغلب على القوى الجاذبية [5].

وفي عام 1935 تمكن الاخوان لندن (F.&H.London) من تطوير الديناميكا الكهربائية لظاهرة التوصيلية الكهربائية الفائقة عن طريق معادلة لندن كصيغة رياضية لتوضيح ظاهرة التوصيلية الكهربائية الفائقة وتأثير مازنر، كما وجدا عاملاً مهماً يتعلق بالتوصيلية الكهربائية الفائقة والذي سمي بعمق الاختراق (λ) [6]. كما بينا ان تأثير مازنر هو نتيجة لتحقيق الحد الأدنى من الطاقة الحرة الكهرومغناطيسية المحمولة من قبل التيار فائق التوصيل، وفي عام 1941 وجدا ان نترات النيوبيوم تكون فائق التوصيل عند ($T_c=16^{\circ}\text{K}$) [4].

كما قام العالم هايزنبرك في عام 1947، بتوضيح التوصيلية الكهربائية الفائقة من خلال تحليل تفاعل كولوم بالعديد من الأنظمة الألكترونية ومنها المعادن، والذي عدها كغاز الكتروني حر. وفي العام نفسه قام كل من بورن وجانك (Born&Cheng) بمراقبة آلية ذات علاقة بتفاعل كولوم مع الاخذ بنظر الاعتبار بوجود دورية الشبكة البلورية.

وفي عام 1950، تمت دراسة تأثير النظائر على درجة الحرارة الحرجة (T_c) للمواد فائقة التوصيل من قبل كل من ماكسويل ورينولد (Maxwell & Reynold) [5]. حيث وجدا بان قيمة كتلة النظير للعنصر المكون تتناسب عكسياً مع درجة الحرارة الحرجة. حيث بينا ان

هذا الاكتشاف له الدور المهم في فهم فائقة التوصيل الكهربائي من خلال اهتزاز ايونات الشبكة او الفونونات ، وفي العام 1957 ومع استمرار عملية الدراسة والبحث قام كل من باردين وكوبر وشريفر (Bardeen, Cooper and Schrieffer) بإيجاد النظرية المنظمة للتوصيلية الكهربائية الفائقة والتي توضح طبيعة هذه الظاهرة وسميت باسمهم (BCS Theory) [7].

ان صياغة هذه النظرية كانت ذات اثر كبير في حل لغز التوصيلية الكهربائية الفائقة وجلب تقدماً اخر في هذا المجال، حيث افترضت هذه النظرية انه من الممكن وتحت ظروف معينة ان تزوج الالكترونات بوساطة تبادل جسيم وهو (الفونون) ، وهذا الزوج الالكتروني يدعى باسم زوج كوبر (Cooper Pair) حيث ينساب ويتحرك خلال الشبكة مسبباً التوصيلية الكهربائية الفائقة. كما بين كوركوف (Gor'kov) في عام (1959) ان نظرية كينزبيرك-لانداو (GL) ممكن اشتقاقها من نظرية (BCS) عند حدود ملائمة من معاملات الفضاء [8].

اما في عام 1962، فقد وصف براين جوزيفسون (Brain Josephson) انه في حالة تحضير مادة فائقة التوصيل الكهربائي تتضمن مفرق رقيق، فإنه من الممكن ان تحدث عملية الاختراق النفقي (Tunneling) عبر هذا الملتقى وان بعض الأزواج الإلكترونية وطبقاً للنظرية الكمية (Quantum Theory) سوف تقوم بحفر نفق خلاله، وان الإلكترونات كموجات تستطيع اختراق الحاجز ولكن كجسيمات لا يمكن لها ذلك وانه من الممكن دراسة الخواص الفيزيائية للموصل الفائق من خلال استعمال تيار الاختراق النفقي [9].

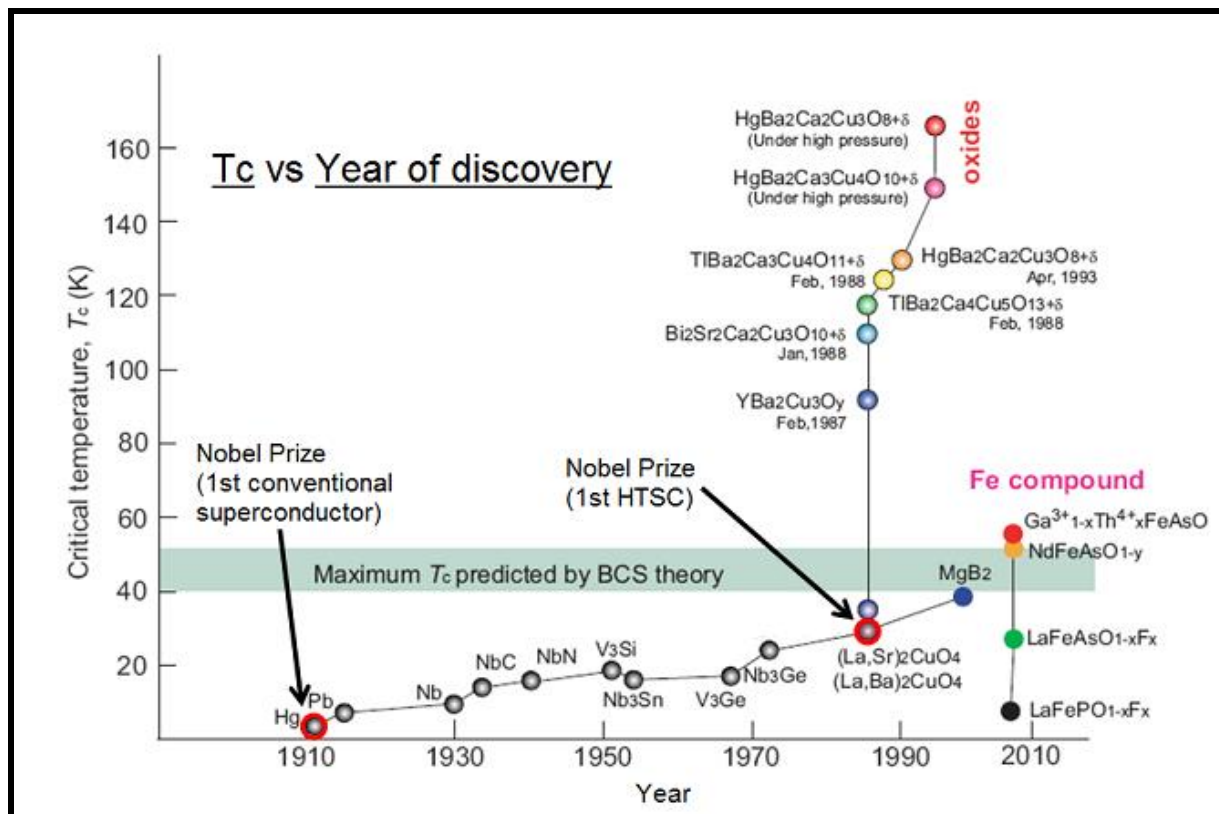
في عام 1973 اكتشف كافلر (Gavaler) ان الاغشية المصنوعة من مركبات النيوبيوم _جرمانيوم (Nb_3Ge) تصبح فائقة التوصيل عند ($23.3^{\circ}K$) [10].

بعد ذلك حصلت قفزة متميزة في سجل المواد فائقة التوصيل في عام (1986) عندما قام كل من جورج بيدنورز وكارل مولر (A. Bednorz & K.A. Muller) بنشر تقرير حول نجاحهما في تحضير المركب السيراميكي (La-Ba-Cu-O) والذي بلغت درجة حرارة تحوله نحو ($40^{\circ}K$) [11] ، وسرعان ما قاد ذلك الاكتشاف وبالتعاون بين مجموعة البحث في جامعة هيوستن مع مجموعة اخرى في جامعة الاباما الامريكيتين وتحديداً في

عام (1987) قيام كل من (C.W.Chu) و (M.K.Wu) الى استبدال عنصر اللانثانيوم بعنصر اليتيريوم للحصول على المركب السيراميكي (Y-Ba-Cu-O) والذي بلغت درجة حرارة تحوله نحو (92°K) [12,13]، حيث فاقت درجة حرارته الانتقالية ولأول مرة في التاريخ درجة الغليان لسائل النيتروجين والبالغة (77°K)، والذي اصبح اساساً لمركبات عديدة تلتها عندما تنبه الباحثون الى دراسة ذلك الجيل الجديد من المركبات بأمل الحصول على مركبات تتحول الى موصلات فائقة عند درجة حرارة الغرفة. وفي عام 1988 تم تحضير العديد من المواد الموصلة والمعتمدة في تركيبها على اوكسيد النحاس (Cuprate)، وكانت اهم الاكتشافات هو النظام فائق التوصيل الكهربائي الذي يكون اساسه البزموت (Bi-base) والذي ولد بحوثاً هائلة في مجال فيزياء المواد. وبعد سنة تقريباً اكتشف مايدا (Maeda et al) مركب (Bi-Sr-Ca-Cu-O) وهو فائق التوصيل عند الدرجة الانتقالية [14] (110°K)، ولم تمض بعدها الا مدة قليلة حيث اكتشف كل من (Sheng & Hermann) مركب الثاليوم (Tl-Ba-Ca-Cu-O) الذي يفقد مقاومته الكهربائية عند درجة (125°K) [15]، وازدادت الحركة البحثية بهذا الاتجاه غير ان اضافة مركبات جديدة لم تتحقق الا بعد عدة سنوات وبالتحديد في عام (1993) عندما اكتشف (Putilin et al) المركب السيراميكي (Hg-Ba-Ca-Cu-O)، وتم الحصول على درجة انتقال عند (135°K). وتجدر الاشارة الى ان درجة الحرارة الانتقالية لمركبات الزئبق وصلت الى (164°K) لكن تحت ضغوط عالية [16]. ويمكن القول انه بدأ العمل بالزئبق وانتهى به. ومنذ ذلك الحين قام العلماء بالعديد من التجارب على مختلف مركبات البيروفسكايت (Perovskites) لإنتاج مركبات تملك درجة حرارة انتقال حرجة اكثر من درجة الحرارة الحرجة لنظام (Hg-base)، وفي العام (2008) ظهرت مواد فائقة التوصيل الكهربائي وكان تركيبها يحوي على طبقة الحديد من مضاد اوكسيد الرصاص (Iron layer of anti-PbO) كمركب فائق التوصيل [17].

الشكل (1-1) يبين التطور الحاصل في درجة الحرارة الحرجة للمواد فائقة التوصيل

الكهربائي [18].



الشكل (1-1) تاريخ اكتشاف المواد فائقة التوصيل ودرجة الحرارة الحرجة لها للمدة الماضية [18]

ان اكتشاف المواد فائقة التوصيل اتاح الكثير من الاستخدامات العلمية والتكنولوجية الواسعة بالاعتماد على السمتين البارزتين فيها وهما فقدان المقاومة الكهربائية (السلوك الكهربائي) وطرده المجال المغناطيسي (السلوك المغناطيسي)، ومن اهم التطبيقات هو التوصيل اي اعتبار المواد فائقة التوصيل من المواد المغناطيسية، حيث تعد من اقوى المغناطيسيات الكهربائية المعروفة، وهي تستخدم في اجهزة التصوير الطبية والرنين المغناطيسي، وفي القياس بوساطة مطياف الكتلة، ومغناطيسيات توجيه حزم الجسيمات المشحونة في معجلات الجسيمات، كما يستخدم في الفصل المغناطيسي. وكذلك في تطبيقات الطاقات المتجددة ونقل الطاقة الكهربائية عبر مسافات بعيدة دون فقدانها، حيث تعمل على خفض مقدار الضياع بالطاقة وبصورة كبيرة جداً، ولهذا فان المواد فائقة التوصيل تعد الامل الكبير لمستقبل تكنولوجي خال من ضياع الطاقة [19].

وكذلك تستخدم الموصلات الفائقة في صنع الدوائر الرقمية معتمدة على تقنية الفيض الكمي المفرد السريع ومرشحات وترددات الراديو لمحطات الهواتف المحمولة والميكروويف. وايضاً تستخدم البعض من المواد فائق التوصيل في صنع مفرق جوزيفسون (Josephon)

(junctions) التي تمثل العنصر الاساسي في صنع (SQUID) الذي هو عبارة عن مجس ذي حساسية عالية جداً للمجالات المغناطيسية. ومن التطبيقات المستقبلية الواعدة تكمن في نقل الطاقة الكهربائية في الشبكات الذكية والمحولات الكهربائية واجهزة تخزين الطاقة والمحركات الكهربائية واجهزة الاسترفاع المغناطيسي [20].

ان الحلم الذي راود علماء التوصيل الفائق على مدى اجيال من الزمن هو الحصول على مادة توصيلية فائقة عند درجة حرارة الغرفة ، لكنه كان وما زال تحقيقه صعباً بسبب تدمير الروابط بين الالكترونات المشكلة للأزواج فائقة التوصيل والناجم من درجة الحرارة المرتفعة نسبياً لتعود بعد ذلك المادة الى حالتها الطبيعية. اما اذا امكن التوصل في المستقبل الى مواد كهذه فستكون النتيجة ثورة في فهمنا واستخدامنا لكل ما هو كهربائي تقريباً.

ان ظاهرة فرط التوصيل غنية جداً لما تحتويه من العديد من الاكتشافات والاحداث، لذلك لا يمكن سرد كل هذه التطورات في هذه الاطروحة المتواضعة لكن هناك بعض الأدبيات التي اقتصت بدراسة هذه الظاهرة وخواصها التي تثير اهتمام القارئ عن هذه الظاهرة، ولهذا بجهدنا المتواضع سوف نناقش ظاهرة التوصيل الكهربائي الفائق لأنظمة متعددة وبطرائق تحضير مختلفة.

1-2 الدراسات السابقة Previous Studies

ان الطور الثالث (Hg-1223),(Bi-2223),(Pb-2223),(Y-123) ذو درجة الحرارة العالية (T_c -High) من الانظمة فائقة التوصيل (HBCCO)، (BBCCO)، (PBCCO)، (YBCO) ولها اهمية كبيرة في التطبيقات العملية وتعد من المواد الصديقة للبيئة (عدا الزئبق) وكذلك تمتلك كثافة تيار حرج عالية وقدرة على تحمل عالية للمجالات المغناطيسية وايضاً متوفرة في السوق مقارنة بباقي الانظمة فائقة التوصيل، ولذا كان لهن الحظ الاوفر والأكبر في البحوث والدراسات التي سوف نتناول بعضاً منها:

عام (2000) J.Schuberta, M.Siegerta et al. ، تمت فيها دراسة وتحضير المركب فائق التوصيل $(YBa_2Cu_3O_{7-x})$ كغشاء رقيق من خلال تقنية الترسيب بالليزر النبضي (PLD) (بعد تحضيره بطريقة تفاعل الحالة الصلبة) على ارضية $(100)-LaAlO_3$

وباستخدام ليزر KrF (248nm, 20ns, 50Hz)، وقد اجريت هذه العملية في جو من الاوكسجين وتم تليدين العينات عند درجة حرارة (780 °C) وعند ضغط (1 mbar) وكثافة طاقة اكبر من (2.5 J/cm²)، حيث تم تحضير أداة التداخل الكمي فائقة التوصيل (SQUID) على شكل غشاء رقيق بسمك (270nm) وقد وجد ان درجة حرارة الانتقال تكون اكبر من T_c=89°K وكثافة التيار الحرج اكبر من J_c=3x10⁶ A/cm² [21].

عام (2001) K.A.Lokshin ,D.A.Pavlov, et al، تمت دراسة الخواص التركيبية والكهربائية للمركب فائق التوصيل (Hg_{1-x}Cu_xBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}) من خلال استخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة وبتأثير الاستبدال الجزئي للنحاس (Cu) وباستخدام تقنية ضخ الاوكسجين وبدرجة تلييد (900°C)، حيث (x=0.2,0.5,0.8)، وقد اظهرت فحوصات (XRD) قيم معاملات الشبكة (a=3.852, b=3.854, c=15.820)°A وان التركيب البلوري يبقى محافظاً على نوعه وهو الرباعي القائم مع نقصان معامل الشبكة (c) عند زيادة قيمة x، اما قيم (T_c) فقد اظهرت النتائج ان اعلى قيمة عند (T_c=135°K) عندما (x=0.2) مع انخفاض (T_c) عند زيادة قيمة x [22].

عام (2002) D.Marguiller, R.Clouts, et al، قاموا بدراسة الخواص التركيبية لمركب فائق التوصيل متعدد الاطوار (YBa₂Cu₃O_{7-x}) باستخدام طريقة الترسيب بالتبخير الحراري وذلك بعد تحضير المركب بطريقة Sol-Gel، حيث يتم حل العناصر الموزونة بحامض الخليك والماء المقطر، كما يتم اضافة الامونيا للمحلول الهلامي المحضر لكي تصل قيمة PH الى 3.6 عند درجة حرارة 80°C ولمدة ساعة حتى يتحول الى السائل اللزج، ومن ثم خلطها وتعريضها الى درجة حرارة تتراوح بين 200°C و 450°C ولمدة ساعة كاملة لغرض ازالة كل الشوائب الموجودة في الخليط والتخلص من النترات، ومن ثم تليدين المركب بدرجة حرارة 850°C وبمعدل تسخين 10°C، حيث وجد ان الدرجة الحرارة الانتقالية للمركب تصل الى 99°K، كما لوحظ من خلال فحص SEM وجود درجة عالية من الاتصال والاتجاهية للحجوم البلورية [23].

عام (2004) B.Liang et al، قاموا بدراسة تطور الطور والتركيب البلوري والخواص

فائقة التوصيل للمركب السيراميكي فائق التوصيل ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) ذي البلورة المفردة، وقد حضرت العينات بطريقة (Travelling Solvent Floating Zone) (TSFZ) والتي تم تلدينها تحت ظروف مختلفة من درجة الحرارة في المدى من -430 $^{\circ}\text{C}$ (850) و زمن يتراوح بين (120-500hr) وضغط يتراوح بين (1-550bar) ومحيط (O_2, Ar) او خليط من كليهما، وقد اظهرت النتائج ان العينة الملدنة بدرجة حرارة (750°C) ويضغط جوي (1bar) ولمدة (240hr) وكانت درجة حرارة الانتقال الحرجة تساوي (109.3°K) وطول المحور ($c=37.03^{\circ}\text{A}$)، بينما تكون الملدنة بدرجة حرارة (650°C) ولمدة (120hr) فان ($T_c=109.9^{\circ}\text{K}$) وان طول المحور ($c=37.00^{\circ}\text{A}$)، وقد بينت فحوصات (XRD) ان العينات كانت ذات تركيب معيني قائم ويحتوي على الطورين ($\text{Bi-2223}, \text{Bi-2212}$)، وقد لوحظ خلال عملية التلدين امكانية تطور الطور من النوع (Bi-2212) الى الطور العالي (Bi-2223) وصولاً الى الطور النقي خصوصاً اذا كانت نسبة الطور الواطئ (Bi-2212) اقل من (30%) من مجموع الاطوار، وان هذه العملية تحدث طبقاً لميكانيكية تداخل الطبقات (Layer-intercalation Mechanism) [24].

عام (2005)، **K.A. Jasem**، ومن خلال استخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة تمت دراسة تأثير الاستبدال (لكل من (Pb, Hg)، (Ba) بدلاً من (Bi)، (Sr) على التوالي) للمركب فائق التوصيل ($\text{Bi}_{2-x}(\text{Pb}, \text{Hg})_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) على الخواص التركيبية والكهربائية، حيث ($x=0.1, 0.2, 0.25$, $y=0.1, 0.2, 0.25$) وان جميع القيم من (y) اخذت قيمة واحدة من قيم (x) وقد اظهرت نتائج (XRD) ان جميع العينات ذات تركيب بلوري معيني قائم مع الزيادة في قيم ثابت الشبكة (c) للعينات التي فيها الباريوم مقارنة مع العينات الاخرى الخالية منه، وايضاً فان تغير تركيز كل من ($\text{Pb}, \text{Hg}, \text{Ba}$) يؤدي الى تغير في كل من الكثافة والنسبة (c/a) مع نسبة الطور (Bi-2223). اما بالنسبة لفحوصات المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة فقد اظهرت تغيراً ملحوظاً ($T_c=125, 129, 119$)K للمركبات ($\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.26}$)، ($\text{Bi}_{1.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Sr}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.271}$) و ($\text{Hg}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.31}$) على التوالي [25].

عام (2006) **L. K. Abbas** ، من خلال استخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة، تمت دراسة تأثير استبدال (In, Ag) على مواقع Hg و Sr على موقع Ba ووقت التلييد ودرجة حرارة التلييد للحصول على الظروف المثلى لتشكيل واستقرار المرحلة (Tc-1223) العالية ، للمركب فائق التوصيل $Hg_{1-x}(Ag, In)_x Ba_{2-y} Sr_y Ca_2 Cu_3 O_{8+\delta}$ حيث ان $0 \leq x \leq 0.5$ و $0 \leq y \leq 0.5$ وقد وجد أن استبدال Ag و Sr معاً يحسن Tc إلى $127^\circ K$ عند $(x = 0.2)$ و $(y = 0.1)$ ، بينما بالنسبة للعينات المستبدلة مع In و Sr معاً يعطي Tc $125^\circ K$ عند $(x = 0.3)$ و $(y = 0.1)$. كما أظهرت تحاليل حيود الاشعة السينية (XRD) ان العينات ذات تركيب رباعي (Tetragonal)، وهناك زيادة في معامل الشبكة c مع زيادة Ag إلى 0.3 ، بينما أظهرت ان هناك نقصاناً في معامل الشبكة c مع زيادة In [26].

عام (2007) **Arturas Zalga et al** ، قاموا بتحضير مركب فائق التوصيل ذي الطور العالي (Bi,Pb-2223) بوساطة الاكاسيد النقية للعناصر وذلك من خلال استخدام طريقة sol-gel ، حيث وجدوا ومن خلال نتائج (XRD) انه يعطي بالأغلبية العظمى الطور العالي فائق التوصيل (Bi,Pb-2223)، كما وجدوا ان درجة الحرارة الانتقالية البدائية (T_c -onset) للمركب تتراوح بين $(108^\circ K)$ و $(110^\circ K)$ [27].

عام (2008) **G.Y.Hermiz** ، قام بدراسة تأثير الضغط على نظام (HTSC) للمركب فائق التوصيل $(HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta})$ وذلك من خلال استخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة، باستخدام قيم ضغط مختلفة تتراوح بين $(0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.9, 1, 1.1) GPa$ ، وقد تبين ان العينات عند ضغط $(0.2) GPa$ كانت اشباه موصلات. اما العينات بالضغط الاخرى فكانت فائق التوصيل، وايضاً كانت اقصى درجة حرارة انتقال Tc في درجة $(0.5) GPa$ هي $(143^\circ K)$ ، كما وان فحص (XRD) اظهر التركيب الرباعي لجميع العينات مع انخفاض بقيمة ثابت الشبكة c عند زيادة الضغط كما تم اثبات ايضاً العلاقة الطردية بين الكثافة والضغط [28].

عام (2009) **Jannah. A.N et al** ، تمت دراسة تأثير معامل التلدين للغشاء الرقيق للمركب فائق التوصيل Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O على ارضية MgO عن طريق تقنية

الترسيب بالليزر النبضي (PLD) ، حيث وجدوا وباستخدام حيود الاشعة السينية اتجاهية المحور c وبعد عملية التلدين بدرجة حرارة 850°K ولمدة ساعة ومن ثم بعد ذلك تم تلدينه بدرجة حرارة 860°K وبالمدة نفسها وتم احتواءه على طور واطئ لا T_c كطور اساسي. وبزيادة درجة الحرارة التلدين إلى 870 و 880 درجة مئوية ادى إلى زيادة شدة الطور T_c المنخفض ومظهر بذلك الطور شبه الموصل ، وأعلى درجة حرارة انتقالية فائقة التوصيل يتم الحصول عليها من خلال التلدين عند 870°K ، ودراسة SEM أن درجة حرارة التلدين تزيد من الحجم الحبيبي [29].

عام (2009) **A.E.Ali.Al-Dairy, A.D.Alazawib, et al** ، تم تحضير عينات من نظام فائق التوصيل $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة مع درجات حرارة تليد مختلفة (810 و 830 و 850 و 870 و 890) درجة مئوية. حيث أظهرت قياسات المقاومة الكهربائية أن ظروف التليد لها تأثيرات كبيرة على درجة الحرارة الحرجة للمركب الفائق التوصيل. كما تحتوي العينة التي تم إعدادها عند 850°K على درجة حرارة حرجة $T_c \approx 110^{\circ}\text{K}$ ، في حين أن العينة التي تم إعدادها عند 870°K لديها درجة حرارة حرجة $\approx 80^{\circ}\text{K}$. ومع ذلك أظهرت العينة التي تم إعدادها عند 890°K سلوك شبه موصل . كما تمت دراسة تأثير التلدين على درجة الحرارة الحرجة باستخدام العينة المحضرة عند 850 درجة مئوية، حيث وجد ان قيمة T_c ترتفع عند درجة حرارة التلدين من 110°K إلى 138°K مع زيادة وقت التلدين من 24 ساعة إلى 72 ساعة. قد تكون هذه الزيادة بسبب زيادة محتوى الأكسجين أو النمو المشترك لعدد كبير من طبقات Cu-O في العينة [30].

عام (2010) **Salamati et al** ، قاموا بدراسة تأثير استبدال (Ba) بدلا من (Sr) من خلال المركب فائق التوصيل $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_y)$ ، ($x=0,0.1,0.2,0.3$) باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة، حيث اظهرت فحوصات حيود الاشعة السينية نقصاناً في درجة حرارة تشكيل الطور (Bi-2223) وان اعلى نسبة للطور حصل عليها عندما ($x=0.1$) وتقل هذه النسبة بزيادة قيمة ($x > 0.1$)، كما لوحظ ان زيادة نسبة اطوار الشوائب تقل لحد ($x=0.1$) ولكن بزيادة نسبة الاستبدال اكثر من (0.1) فأنها تزداد، كما بينت فحوصات المقاومة الكهربائية ان T_c تزداد بالنسبة للعينة ($x=0.1$) وان عرض

الانتقال (ΔT_c) يقل ، وقد فسر على اساس النقصان في اطوار الشوائب وكذلك على زيادة في الطور العاليي (Bi-2223)، وقد لوحظ ان للكتل المتبلورة للعينة نفسها تزداد كثافة التيار الحرج ويعزى سببه الى ترسب كمية قليلة من (Ba) في الحدود الحبيبية ، وهذا يؤدي الى زيادة مراكز الوهن كما وان زيادة نسب الاستبدال اكثر من (0.1) سوف تسبب نقصاناً في قابلية ازدواج الكتل البلورية ، وايضاً نجد ان النقصان في قيمة (T_c) سببه الزيادة في سلوك الروابط الضعيفة مع الزيادة اطوار الشوائب [31].

عام (2011)، **K. H. Razeg et al**، تضمنت هذه الدراسة تحضير عينات المركب فائق التوصيل ($Bi_{2-x}Hg_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3O_{10+\delta}$) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وتحت ضغط هيدروستاتيكي (8 ton/cm^2) ودرجة حرارة تليدين (850°C) وكانت أفضل الظروف للحصول على خاصية التوصيل الكهربائي الفائق للمركب وفي درجات الحرارة العالية هي عند التعويض الجزئي للعنصر Sr, Hg في المركب وبنسب مختلفة لـ (Y,X) والتي تساوي (0.1,0.2,0.3,0.4) ، حيث أظهرت دراسة فحص التركيب البلوري بأنه بقي محافظاً على النوع المعيني القائم وزيادة درجة الحرارة الحرجة ($132-140$)°K عند زيادة (X) بنسب (0.1,0.2) ولكن عند زيادة (X) إلى (0.3,0.4) انخفض إلى 125 °K وحدث تغيير في التركيب البلوري. كما تم فحص التركيب البلوري السطحي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح ومعرفة نسب العناصر في المركب ومدى تأثير درجة حرارة التليدين والضغط المسلط لذلك مدى تأثير التعويض الجزئي في العناصر وتحديد نسب التركيز الكمي والنوعي في المركب، إذ لاحظنا الانتظام في تجانس المادة وكما لاحظ الباحثون من ظهور المناطق المظلمة الداكنة والمناطق المضيئة ان نسبة المناطق الداكنة أكثر من المناطق المضيئة فضلاً عن انها كانت متجانسة. وهذا يدل على زيادة نسبة العناصر الثقيلة مثل البزموت (Bi) واوكسيد النحاس (CuO) وزيادة نسبة الأوكسجين فقد تطابقت مع دراسة حيود الأشعة السينية للمركب وزيادة درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب [32].

عام (2012)، **S.malike, G.Y.Hermiz et al**، قاموا بدراسة وتحضير المركب فائق التوصيل $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Zn_xO_{10}$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وبتراكيز مختلفة ($x=0,0.2,0.4,0.6,0.8,1$)، وعند درجة حرارة تليدين 860°C ولمدة 140 ساعة. كما

تمت بعدها عملية ترسيب العينات على ارضية من Si(111) كأغشية رقيقة بطريقة ترسيب الليزر النبضي (PLD) وبعدد نبضات 150 نبضة وبمدة 7ns بدرجة حرارة $T_c=300^\circ\text{C}$ ، وكان الليزر المستخدم Nd: YAG وبطول موجة 532 nm. كما اجريت عملية الترسيب في جو من الاوكسجين ومقدار الضغط $(2 \times 10^{-3})\text{mbar}$ كما تم تلدين العينات بدرجة حرارة 820°C . لوحظ من خلال فحوصات المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة ان اقصى درجة حرارة انتقالية كانت لتركيز $x=0.2$ وكانت مساوية الى 128°K ، كما ان الدرجة الانتقالية عند تركيز $x=0.8$ كانت مساوية 102°K ، بينما كانت $T_c=100^\circ\text{K}$ لتركيز $x=0.6$ ، من ناحية اخرى لوحظ أن نتائج فحص XRD أظهرت بروز قمم كثيرة تعود للطور العالي (عند بعض زوايا الحيود) كأطوار أساسية خلال المعاملة الحرارية وان جميع العينات ذات تركيب بلوري معيني قائم [33].

في عام (2013) **A.R.Jabur** ، وباستعمال طريقة تفاعل الحالة الصلبة قام بدراسة تأثير استبدال (Ba),(Hg) على اسلاك المركب السيراميكي فائق التوصيل $(\text{Bi}_{2-x}\text{Hg}_x\text{Sr}_{2-y})$ المستبدلتين (Hg,Ba) المستبدلتين (Bi,Sr) وعلى التوالي، وقد بينت الدراسة ان هناك تحسناً لقيم (T_c) العالية للعينات التي استبدلها فيها (Hg) بدلا من (Bi)، كما بينت العينات التي استبدل فيها (Ba) بدلا من (Sr) ان هناك قيماً واطئة من (T_c) ، فيما بينت فحوصات (XRD) التركيب البلوري هو معيني قائم لكل العينات مع زيادة في ثابت الشبكة (c) للعينات التي تحتوي على (Ba) مقارنة بالعينات الخالية منه وكذلك وجود الاطوار (Bi-2223) و (Bi-2223) مع بعض الشوائب، وان التغيير بتركيز كل من (Hg,Ba) يؤدي الى التغيير في تركيز الطور العالي (Bi-2223) [34].

عام (2014) **Shatha.H.Mahdi et al**، تمت فيها دراسة تأثير طبقات (Ca-O، Cu-O) على الخواص التركيبية والعزلية للمركب فائق التوصيل $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta})$ ، حيث حضرت العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وبدرجة حرارة تلييد (750°C) ولمدة (120hr)، وقد بينت نتائج فحوصات (XRD) ان التركيب البلوري لجميع العينات هو معيني قائم، وان التغيير في طبقات (Ca-O، Cu-O) ينتج عنه تغيير في معاملات الشبكة

(a,b,c) وكذلك النسبة (c/a)، وان التغير في (n) ينتج عنه تغير في الخواص العزلية والتي هي (ثابت العزل ، وظل الفقد (tanδ)، والتوصيلية المتناوبة (σ_{a.c})) [35].

في عام (2015) **A.M.Ibraheim , K.A. Jasim**، قاموا بدراسة وتحضير المركب فائق التوصيل (Bi₂Sr₂Ca_{2-x}Cd_xCu₃O_{10+δ}) (x=0,0.10,0.20,0.3) بثلاث طرائق مختلفة وهي تفاعل الحالة الصلبة والصل جل وطريقة التبخير الحراري الفراغي. كما تم فحص التركيب البلوري من خلال حيود الاشعة السينية وقد اظهرت العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة والصل جل انها تمتلك تركيباً معيناً قائماً بينما تلك المحضرة بطريقة التبخير الحراري تركيباً رباعياً قائماً وان كل العينات تمتلك الطور الرئيسي (Bi-2223) والطور الثانوي (Bi-2212)، كما تم قياس المقاومة كدالة لدرجة الحرارة باستخدام طريقة المجسات الاربعة حيث تم الحصول على اعلى درجة حرارة حرجة عند تركيز (X=0.2) وهي (111K) للعينه المحضرة بطريقة الصل-جل ومحتوى الاوكسجين (0.5408) اما للعينه المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة فكانت (108K) وكان محتوى الاوكسجين عندها يساوي (0.5135) وفوق درجة سائل النتروجين للأغشية المحضرة، كما قيست الخواص العزلية للعينات والتي تتضمن (ثابت العزل الحقيقي (ε))، وثابت العزل الخيالي (ε'')، وظل الفقد (tanδ))، والتوصيلية المتناوبة (σ_{a.c}) باستخدام مقياس (LCR)، حيث وجد ان العينات المحضرة تتغير بتغير تردد المجال المتناوب المسلط، وعلى طريقة التحضير نتيجة تغيير طبيعة المادة وتركيز الشحنات والفجوات، وعلى تركيز الكاديوم. كما تمت دراسة سطح العينات المحضرة بالطرائق المختلفة من خلال فحوصات المجهر الماسح الالكتروني (SEM) اذ وجد انها تمتلك تركيباً رقائقياً للعينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة بينما تمتلك تركيباً صفائحياً للعينات المحضرة بطريقة الصل جل [36].

في عام (2016) **N.Q. Fadhil, K.A. Jasim**، تمت دراسة تأثير اضافة (SrO) على خواص المركب HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} ولقيم (x=0,0.1,0.2,0.3) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. وقد أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن العينة ذات تركيب رباعي يحوي على اطوار منخفضة (1201 و 1212) وعالية (1223)، وان نسبه الطور العالي تزداد عند

الاستبدال. كما وجد بان قيمة الثابت الشبيكة (c) يقل عند الاستبدال (SrO) في موقع الباريوم عند $x=0$ هي $c=15.75$, وعند استبدال Sr تنخفض قيمة c الى 15.351 عند ($x=0.1$)، وعند ($x=0.2$) يصبح 15.381، و 15.443 عند ($x=0.3$). كما حسبت درجة الحرارة الحرجة من خلال المقاومة الكهربائية وباستخدام تقنية الاقطاب الأربعة، حيث وجد انها تزداد عند استبدال SrO في موقع الباريوم وان اعظم درجة حرارة حرجة تم الحصول عليها هي 138°K . كما قيس ثابت العزل الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة ومن خلال مدى (50Hz-1MHz)، ووجد أن ثابت العزل الكهربائي (45.489) عند 50 Hz، بينما عند استبدال (Sr) بمقدار ($x=0.1$) ينخفض ثابت العزل الكهربائي الى (45.1715)، وعند تركيز ($x=0.2$) يكون (24.2123)، وعند تركيز ($x=0.3$) يصبح (16.8278) [37].

عام (2016)، K.A.Jasim, S.F.Oboudi et al, باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة، قاموا بدراسة تأثير اضافة جسيمات الفضة النانوية على الخواص العزلية والانتقالية للمركب ($\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) فانق التوصيل، بحيث كانت نسبة الاضافة الوزنية هي (0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9) من الكتلة الكلية للعينة النقية، وظهرت نتائج فحوصات (XRD) ان جميع العينات كانت ذات تركيب معيني قائم وكذلك اظهرت زيادة في المحور (c) بزيادة تركيز الفضة، واما فحوصات المقاومة فقد اظهرت ان القيمة المثلى لدرجة الحرارة الحرجة كانت عندما نسبة الاضافة الوزنية (0.9) حيث كانت ($T_c=117^{\circ}\text{K}$)، كما تمت دراسة الخواص العزلية التي شملت كل من (ثابت العزل (الحقيقي، الخيالي)، وظل الفقد، والتوصيلية المتناوبة)، حيث تمت دراستها ضمن درجة حرارة الغرفة بمدى (50Hz-1MHz)، حيث اظهرت اعتمادها الكبير على كل من تردد المجال المسلط عند درجة حرارة الغرفة ونسب الاضافة، وقد ادى هذا التشتت في العازل الى استقطاب ثنائيات القطب بسبب ازاحة الشحنات الالكترونية المنقلة الموجودة في مستويات كل من اوكسيد الفضة واوكسيد النحاس من مواضع اتزانها نسبة الى طبقة خزن الشحنات، وان القيمة الكبرى لثابت العزل ترتبط ايضاً مع الانخفاض في الاهتزازات الحرارية للذرات والتي تعزز من الاستقطابية، وان النقصان في قيمته ممكن ان تكون بسبب ارتباطها مع قيم الكهروسلبية العالية وانخفاض الاستقطاب [38].

في عام (2017) **I.K.Resen , K.A.Jasim** ، قاموا بدراسة تأثير الضغط على الخواص التركيبية والكهربائية للمركب $HgBa_2Ca_{2-x}La_xCu_3O_{8+\delta}$ بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وبدرجة تلييد ($950^\circ C$) ولمدة 24hr وباستخدام ضغوط مختلفة ($4,6,8 \text{ ton/cm}^2$) ولتراكيز ($x=0,0.2,0.4,0.6$) للحصول على افضل الظروف للوصول الى طور التوصيل الفائق عند درجة حرارة انتقالية عظمى. كما اظهرت التركيب الرباعي للعينات من خلال استخدام حيود الاشعة السينية (XRD)، والتي تضمنت طوري (Hg-1223) و (Hg-1212) بالإضافة الى الشوائب. كما تم قياس المقاومة كدالة لدرجة الحرارة باستخدام طريقة المجسات الاربعة وكانت عندها اعظم درجة حرارة انتقالية للعينة ($153^\circ K$) عند ضغط 8 ton/cm^2 وعند قيمة $x=0.4$ [39].

عام (2017) **K.A.Jasim, H.S.Hussein** ، قاموا بدراسة تأثير الاستبدال الجزئي بعنصر اللانثانيوم (La) على الخصائص العزلية للنظام فائق التوصيل الكهربائي (BSCCO) ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_{3-x}La_xO_{10+\delta}$)، وحضرت العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة حيث ($x=0.05,0.1,0.15,0.2$)، وقد اظهرت فحوصات (XRD) ان جميع العينات كانت ذات تركيب بلوري معيني قائم (Orthorhombic) مع وجود اطوار متعددة ($Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223$) وبعض الشوائب، مع ملاحظة نقصان في تركيز الطور ($Bi-2223$) وزيادة في تركيز الاطوار ($Bi-2201, Bi-2212$) بزيادة تركيز (La) مقارنة بالعينة النقية، اما فحوصات المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة فقد اظهرت ان العينات ذات ($x=0.05,0.1$) اظهرت سلوك شبه موصل بينما العينات ذات ($x=0.15,0.2$) اظهرت سلوك فائق التوصيل عند انخفاض درجة الحرارة (التبريد بواسطة النتروجين السائل)، وكذلك اظهرت نتائج الخواص العزلية والتي شملت (ثابت العزل الكهربائي) (الحقيقي والخيالي)، وظل الفقد، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) والتي تم قياسها في درجة حرارة الغرفة وعند مدى تردد ($50\text{Hz}-1\text{MHz}$) الاعتماد الكبير والمباشر للخواص العزلية على تردد المجال الكهربائي المتناوب المسلط، اما تأثير تركيز (La) على الخواص العزلية فقد اظهر قيماً عالية لثابت العزل الحقيقي مقارنة مع قيمته للعينة النقية وتتنخفض بزيادة تركيز اللانثانيوم للعينات عند التردد (50Hz) مقارنة بالعينة النقية، اما عند التردد (1MHz) فقد

اظهرت النتائج تغيراً عشوائياً في قيم ثابت العزل الحقيقي، ومن جهة اخرى اظهرت النتائج تناقصاً في قيمة ثابت العزل الخيالي عند التردد (50Hz) مع زيادة تركيز (La)، اما عند التردد (1MHz) فقد لوحظ تغيرات عشوائية في قيمة ثابت العزل الخيالي مع زيادة تركيز اللانثانيوم مقارنة بالعينة النقية، اما بالنسبة لظل الفقد فقد لوحظ زيادة في قيمتها بزيادة تركيز اللانثانيوم (La) ولكل من التردد (50Hz,1MHz)، واما تأثير الاستبدال باللانثانيوم على قيم التوصيلية الكهربائية المتتوية فقد اظهرت النتائج تناقصاً في قيمتها عند التردد (50Hz) بزيادة تركيز اللانثانيوم في حين اظهرت تغيرات عشوائية عند التردد (1MHz) [40].

في عام (2017) **Chuanbao Wu et al** ، قاموا بدراسة تحضيرية للمركب المزدوج $YBa_2Cu_3O_{7-x}/LaNiO_3/YBa_2Cu_3O_{7-x}$ كغشاء رقيق وترسيبه على ركيزة من مادة $LaAlO_3$ (100) بوساطة طريقة صول - جل ، حيث يمكن أن يكون ترسيبه على شكل ثلاث طبقات غير متجانسة عن طريق التحكم في درجة حرارة المعالجة الحرارية، ومن خلال فحص نتائج (XRD) وجد ان جميع عينات كانت ذات تركيب بلوري معيني قائم (Orthorhombic) وان معامل الشبكة عند الطبقة العليا ($c=1.17$ nm) كان مشابهاً جداً للطبقة السفلى ($c=1.169$ nm)، كما وجد تشابه كبير في نسبة الترسيب وعلى التوالي (128,187,131)nm من خلال فحص نتائج SEM ، كما تم قياس المقاومة كدالة لدرجة الحرارة للمركب (YBCO) للوصول إلى اعلى درجة حرارة انتقالية وقد وجدت انها تساوي (90 °K) للطبقة الفوقية و (89 °K) للطبقة السفلية [41].

في عام (2018) **S.I.Salih** ، وباستخدام تفاعل الحالة الصلبة، قاموا بتحضير مواد فائقة التوصيل ذات تركيبات $Bi_{1.6-x}Sb_xPb_{0.4}Ca_{2-y}Cd_yCu_3O_z$ حيث ان ($x=0,0.1,0.2,0.3$) وان ($y=0,0.1,0.2,0.3$). تمت دراسة اختبار تأثير نسبة الاستبدال الجزئي لكل من Bi و Ca ب Sb و Cd على التوالي على خصائص التوصيلية الفائقة، تم تلييد جميع العينات عند نفس درجة الحرارة (850 درجة مئوية) وخلال مدة زمنية (195 h). تم اجراء التحليل البلوري للعينات المحضرة حيود الاشعة السينية (XRD) والتي اجريت في درجة حرارة الغرفة، حيث اظهرت انماط الحيود للأشعة السينية ان هذه العينة

تمتلك اعلى نسبة مئوية من الطور الفائق التوصيل (Bi-2223) والتي كانت (84.64%) عند تركيز (x=0.2,y=0.01)، فضلاً عن ذلك بينت انماط حيود الاشعة السينية للعينات المحضرة بان البنية الناتجة هي متعددة البلورات وان جميع العينات لها بنية بلورية ذات تركيب معيني قائم (Orthorhombic). كما تم اختبار المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة وقد بينت النتائج ان العينة المحضرة ذات نسبة استبدال جزئي بكل من Sb (x=0.2) و Cd (y=0.01) انها تمتلك القيمة المثلى لدرجة حرارة التحول الى التوصيلية الفائقة، حيث كانت (Tc(onset)), (Tc(offset)) لهذه العينة هما (140 °K) و (123 °K) على التوالي وانه يمكن استنتاج الى ان التعويض بالدقائق النانوية Sb₂O₃ بنسبة تعويض محددة قد تكون بمثابة عامل مساعد لصهر مادة الاساس جزئياً مما تؤدي الى خفض درجة حرارة الانصهار الجزئي للعينات والتي تؤدي الى تعزيز الطور العالي [42].

في عام (2018) **L.A.Mohammed et al** ، قاموا بدراسة تأثير الاستبدال الجزئي لعنصر النيكل بدل عنصر النحاس للمركب فائق التوصيل (HgBa₂Ca₂Cu_{3-x}Ni_xO_{8+δ})، حيث ان (x=0,0.2,0.4,0.6,0.8) وذلك من خلال استخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة وبدرجة تلييد (850 °C) خلال (24) ساعة وبمعدل ضغط (7 ton/cm²)، وظهرت نتائج فحوصات (XRD) ان جميع العينات كانت ذات تركيب رباعي ، حيث تحوي على قليل من نسب الاطوار المنخفضة (1212) و (1201) والاغلبية من نسب الاطوار العالية (1223) (وكانت اعلى قيمة عند (x=0.6) والتي تساوي (82.92%))، كما وجد بان التغير في تركيز الاستبدال ينتج عنه تغير في معاملات الشبكة (a,b,c) وقيمة كل من (c/a) وكثافة الكتلة (وكانت اعلى قيمة لهما عند (x=0.2) والتي تساوي (4.247),(6.622) على التوالي)، وباستخدام طريقة المجسات الاربعة تم قياس المقاومة كدالة لدرجة الحرارة حيث كانت درجات الحرارة الحرجة بمدى يتراوح بين (137 - 119)°K، حيث ان اعلى قيمة لحرارة الانتقال تكون عند x=0.6 [43].

في عام (2019) **Haider M.J. H. , Kareem A. J,** قاموا بدراسة تأثير الخصائص التركيبية والعزلية للنظام فائق التوصيل الكهربائي (YBCO) بطريقة تحضير تفاعل الحالة الصلبة والوصول جل والترسيب بالليزر النبضي، حيث تم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية

(XRD) والتي اظهرت من خلال نتائجها ان النظام البلوري لجميع العينات كان معيني قائم (Orthorhombic) ومتعدد الاطوار (Multiphase) كما لوحظ فيه انخفاض ملحوظ في شدة القمم لكل العينات المحضرة مقارنة بقمم العينة المحضرة بالوصول جل وان هذه العينة تمتلك الخواص التركيبية المثلى والتي تظهر بصورة جلية من خلال ارتفاع الطور العالي وانعدام الطور الواطئ، في حين ان باقي العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة والترسيب بالليزر النبضي اظهرت نقصاناً ملحوظاً في نسبة الطور العالي وزيادة في نسبة الاطوار الواطئة مقارنة بالعينات المحضرة بطريقة الوصول جل، كذلك تم التحري عن سلوك العينات من حيث المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة حيث اظهرت جميع العينات سلوك فائق التوصيل، ولوحظ ان هناك زيادة ملحوظة ومميزة لدرجة حرارة الانتقال الحرجة ($T_{c(\text{offset})}$) للعينات المحضرة بطريقة الوصول جل 98.5 K والسبب في هذا السلوك المميز يعزى الى ارتفاع نسبة تشكيل الطور العالي والذي انعكس في الحصول على درجة حرارة انتقال حرجة اعلى من درجة الحرارة الحرجة للعينات المحضرة بطريقتي تفاعل الحالة الصلبة 96 K والترسيب بالليزر النبضي 91 K . وكذلك لوحظت زيادة في عرض الانتقال (ΔT_c) الذي ممكن ان يعزى الى الحالة المختلطة من الطور العالي والاطوار الواطئة مع هيمنة الطور العالي (Y-123). بالإضافة الى ان الزيادة في درجة حرارة الانتقال الحرجة للعينات المحضرة بطريقة الوصول جل ممكن ان تؤدي الى حالة من الترابط القوي وزيادة مساحة الاتصال بين الحبيبات خلال عملية التليد والتي ينتج عنها نقصان المسامية، ونتيجة للزيادة في درجة حرارة الانتقال الحرجة تزداد قيمة فجوة الطاقة لهذه العينة. بعد ذلك تم حساب الخواص العزلية للعينات (ثابت العزل الحقيقي، ثابت العزل الخيالي، الفقدان العزلي، التوصيلية الكهربائية المتناوبة) كدالة للتردد وللمدى (50Hz-1MHz) في درجة حرارة الغرفة، وقد لوحظ تغير واضح (زيادة في الخواص العزلية) باستخدام طريقة التحضير بالترسيب الليزري النبضي PLD على حساب الطرائق الاخرى، كما تم فحص الصور المجهرية للعينات وبتكبير عال جداً من خلال المجهر الالكتروني الماسح (SEM) وقد وجد ان حبيبات هذه العينة تكون جسيمات صفائحية سوداء (نتيجة الطور العالي) وحبيبات صغيرة وعدد قليل من حبيبات الإبرية، اضافة الى استخدام طريقة التسخين لتحديد نسبة

الايوكسجين والتي كان اقصى قيمة لها في العينات المحضرة بطريقة الصول جل نتج عنها ارتفاع في درجة حرارتها الحرجة نسبة للعينات الاخرى المحضرة بطرائق مختلفة [44].

في عام (2019) , **Haider MJ. H., Kareem A. J.** , تمت دراسة تأثير طرائق تحضير مختلفة للمركب فائق التوصيل $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، حيث حضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (SSR) وطريقة الصول جل (SG) وطريقة ترسيب الليزر النبضي (PLD). ومن خلال استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ظهر نظام بلوري orthorhombic لجميع العينات ، كما تبين أن طريقة الصول جل (SG) تؤدي إلى زيادة في تركيز الطور العالي (Bi-2223) ونقصان الاطوار الواطئة (Bi-2212) و (Bi-2201) مع ظهور بعض الشوائب، مقارنة الطرائق الأخرى، ويرجع ذلك إلى حقيقة أنه في طريقة تحضير sol-gel يكتسب المركب حرارة إضافية ومزجاً إضافياً مما يؤدي إلى تكوين مركب متجانس وكذلك الحجم الجسيمي للحبيبات يكون اصغر. كما تم فحص سلوك العينات من أجل المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة ، وتظهر ان أعلى درجة حرارة حرجة هي للعيونة المحضرة بطريقة الصول-جل والتي وصلت إلى 121°K ، ثم تليها درجة الحرارة الحرجة للمركب المحضر في طريقة تفاعل الحالة الصلبة 118°K ، ثم تلك العينات المحضرة بطريقة ترسيب نبضة الليزر حيث يصل إلى 116.5°K ، ويعزى ذلك إلى التغير الملحوظ في نسبة الاطوار العالية والمقاسة من فحص حيود الأشعة السينية. كما تم قياس الخواص الكهربائية (ثابت العازل الحقيقي ، ثابت العزل الوهمي ، ظل الخسارة والتوصيل المتناوب) كدالة للتردد ويمدى (50-1MHz-Hz) عند درجة حرارة الغرفة، ووضحت النتائج التغير الواضح في خصائص العزل الكهربائي مع التغير في التردد وطرائق التحضير [45].

3-1 هدف البحث Aim of Research

انطلاقاً من التطلع الى انتاج مركبات فائقة التوصيل ذات درجة حرارة حرجة عالية (HTSC) قمنا باختيار انظمة مختلفة (Hg-1223),(Bi-2223),(Pb-2223),(Y-123)، باستخدام طرائق تحضير مختلفة (تفاعل الحالة الصلبة(SSR)، والصول جل(المحلول الجيلاتيني)(SG) وترسيب الليزر النبضي(PLD)) للحصول على افضل الخصائص

التركيبية والكهربائية، وتم اختيار هذه المركبات نظراً لما تتميز بها من تطبيقات واستخدامات واسعة في المجالات الصناعية والتكنولوجية وهي كل من $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$ ، $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ ، $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ أمليين بذلك الى اختيار طرائق تحضير مُثلى لتحسين خواص هذه الانظمة والحصول على أعلى درجة حرارة انتقال حرجة. فمن خلال تحضير المركبات فائقة التوصيل انفة الذكر وذات درجة حرارة حرجة عالية وذوات الاطوار (Y-123), (Pb-2223), (Bi-2223), (Hg-1223)، وذلك باستعمال اكاسيد نقيه (كما في طريقة التحضير بتفاعل الحالة الصلبة وترسيب الليزر النبضي) او باستعمال نترات نقيه (كما في طريقة التحضير بالوصول جل). نهدف في هذا البحث الى ما يأتي:

1- دراسة تأثير طرائق التحضير على الخواص التركيبية للمركبات المحضرة من حيث نوع التركيب وطبيعة الاطوار المتكونة ونسبة تركيزها وكذلك تحديد معاملات الشبكة (a,b,c) وكثافة وحدة الخلية.

2- دراسة تأثير طرائق التحضير على الخواص الكهربائية من حيث سلوك المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة تحت ظروف التبريد بالنتروجين السائل وتحديد درجة حرارة الانتقال الحرجة الابتدائية ($T_{c(\text{Onset})}$) ودرجة الحرارة النهائية عندما ($\rho=0$) ($T_{c(\text{Offset})}$) كذلك تحديد (ΔT_c) و ($T_{c(\text{Mid})}$) وتحديد فجوة الطاقة (E_g) وحسابها لكل مركب لتحديد الانتقال الامثل الى الطور فائق التوصيل وتحديد اعلى درجة حرارة انتقال حرجة ممكن الحصول عليها من هذه الطرائق، وكذلك تأثير تغير محتوى الاوكسجين في العينات وبالطرائق الكيميائية البسيطة والذي يعد عاملاً مهماً جداً في الموصل الفائق عند درجات الحرارة الحرجة.

3- دراسة تأثير طرائق التحضير على الخواص العزلية والتي تتضمن (ثابت العزل الحقيقي (ϵ')، وثابت العزل الخيالي (ϵ'')، وظل الفقد ($\tan\delta$)، والتوصيلية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) وعند مدى تردد للمجال الكهربائي المسلط (50Hz-1MHz) وعند درجة حرارة الغرفة.

4- دراسة تأثير طرائق التحضير على تضاريس السطح للمركبات المحضرة واطهار

التكوينات الدقيقة لتلك السطوح وذلك من خلال فحص العينات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

واخيراً يمكن القول ان الغرض الاساسي من استخدام الطرائق الثلاث المختلفة في التحضير هو لمعرفة الطرائق المثلى التي من خلالها يتم الحصول على درجة حرارة انتقال أعلى (T_c) ومعرفة فيما لو كان هناك افضلية لإحدى الطرائق على الاخرى في تعيين كل الخصائص التركيبية والكهربائية للمركب، او هناك افضلية لبعضها في إيجاد بعض الخصائص وفضلية للأخرى في إيجاد البعض الاخر.

الفصل الثاني

الجانِب النظري

Theoretical Part

2-1 المقدمة Introduction

تحدث التوصيلية الفائقة لعناصر منتصف الجدول الدوري وكذلك تحدث في السبائك واشباه الموصلات [46]. وهي لا تمثل ظاهرة نادرة الحدوث، ولكن يتميز حدوثها في السبائك مقارنة بالعناصر النقية ومثال ذلك عنصر التكنستن الذي درجة حرارة انتقاله الحرجة ($T_c=0.01^\circ\text{K}$)، بينما في المركب (NbAlGe) فدرجة حرارة الانتقال الحرجة ($T_c=20.8^\circ\text{K}$) [47].

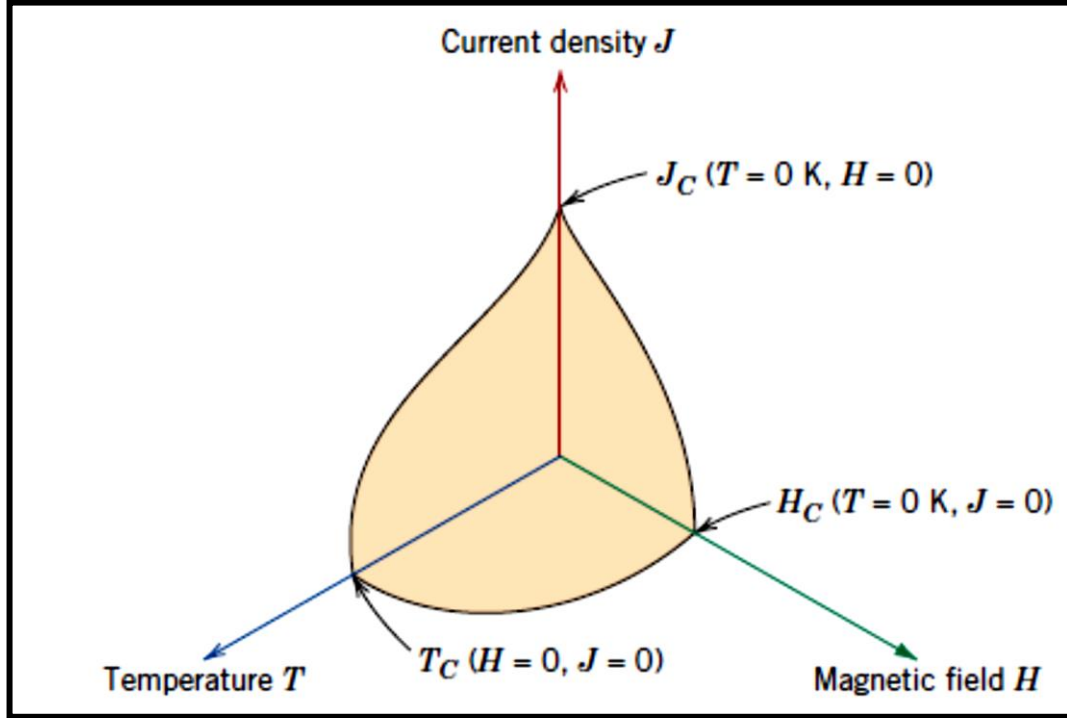
- وطبقاً لهذا هناك بعض القواعد المفضلة في اختيار عناصر بعينها دون أخرى وهي: [48]
- 1 - تحدث التوصيلية الفائقة للعناصر التي يتراوح عددها التكافؤي لكل ذرة بين (2-8) والتي تقع في منتصف الجدول الدوري، وهي لا تلاحظ في المعادن النبيلة القلوية.
 - 2 - ان اعداد التكافؤ (3,4,7) تكون مميزة جداً، وهذا يعني في الحصول على درجة حرارة حرجة عالية، بينما تكون الاعداد (2,4,5,6) غير مميزة.
 - 3 - ان الحجم الذري الصغير المصحب بالكتلة الذرية الصغيرة يكون مميزاً جداً لحدوث التوصيلية الفائقة.
 - 4- تحدث هذه الظاهرة في المواد الدايمغناطيسية التي تحوي على الكترونات مزدوجة (عزمها المغناطيسي مساوي للصفر) في المدارات الخارجية.

2-2 خواص المواد فائقة التوصيل: Superconductor Properties

تختلف المواد فائقة التوصيل من مادة الى مادة أخرى من حيث الخواص الفيزيائية، ومنها الحرارة النوعية ودرجة الحرارة الحرجة التي عندها تتحطم التوصيلية الكهربائية الفائقة، وان جميع المواد فائقة التوصيل الكهربائي تمتلك مقاومة كهربائية نوعية تساوي صفراً تماماً للتيارات المطبقة المنخفضة عند عدم وجود مجال مغناطيسي عند درجة حرارة الانتقال. تتميز حالة التوصيلية الكهربائية الفائقة بعوامل مهمة هي: درجة الحرارة الحرجة (T_c)، والمجال المغناطيسي الحرج (H_c)، و كثافة التيار الحرج (J_c)، وكل واحد من هذه العوامل يعتمد على العاملين الآخرين بصورة كبيرة، وتتطلب الحالة التوصيلية الفائقة ان تكون العوامل الثلاثة السابقة عند قيمة حرجة معينة وان اي اختلاف او ارتفاع في قيمة اي واحد

منها عن قيمته الحرجة يؤدي ذلك الى انهيار حالة التوصيل الفائق وعودة المادة الى الحالة الطبيعية، ويبين المخطط الطوري في الشكل (1-2) العلاقة بين هذه العوامل الثلاثة

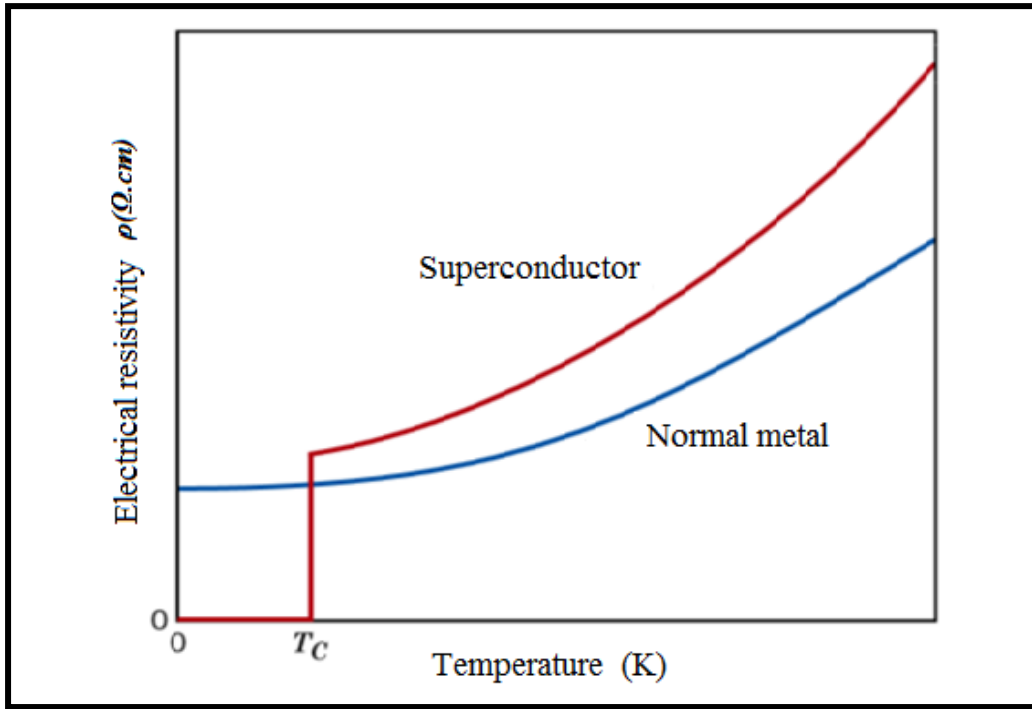
[49]. (J_c, H_c, T_c)



الشكل (1-2) العلاقة بين (J_c, H_c, T_c). [50]

2-2-1 درجة الحرارة الحرجة (T_c) Critical Temperature

يمكن ان نعرف درجة الحرارة الحرجة للمواد فائقة التوصيل على انها درجة الحرارة التي تنخفض فيها قيمة المقاومة الكهربائية النوعية للمادة الى الصفر [49] ، حيث يحدث هذا الانتقال بصورة مفاجئة جداً ويكتمل عندما تظهر المادة بطور جديد (الطور فائق التوصيل) وهذا الطور يوصف من خلال نظرية (BCS)، وتنتقل عدة مواد الى الطور فائق التوصيل عند درجات حرارة منخفضة، وان أعلى درجة حرارة انتقال كانت بحدود (23°K) حتى عام 1986 حيث تم اكتشاف المواد فائقة التوصيل ذات درجات حرارة الانتقال الحرجة العالية. لقد اخذت المواد ذات درجات الحرارة الحرجة العالية في المدى (120°K) كثيراً من الانتباه والاهمية، وذلك لبقاء الحالة فائقة التوصيل في درجة حرارة أعلى من نقطة غليان النيتروجين السائل (77°K) [51] ، والشكل (2-2) يوضح العلاقة بين المقاومة النوعية للمادة ودرجة الحرارة.



الشكل (2-2) المقاومة الكهربائية النوعية كدالة لدرجة الحرارة. [50]

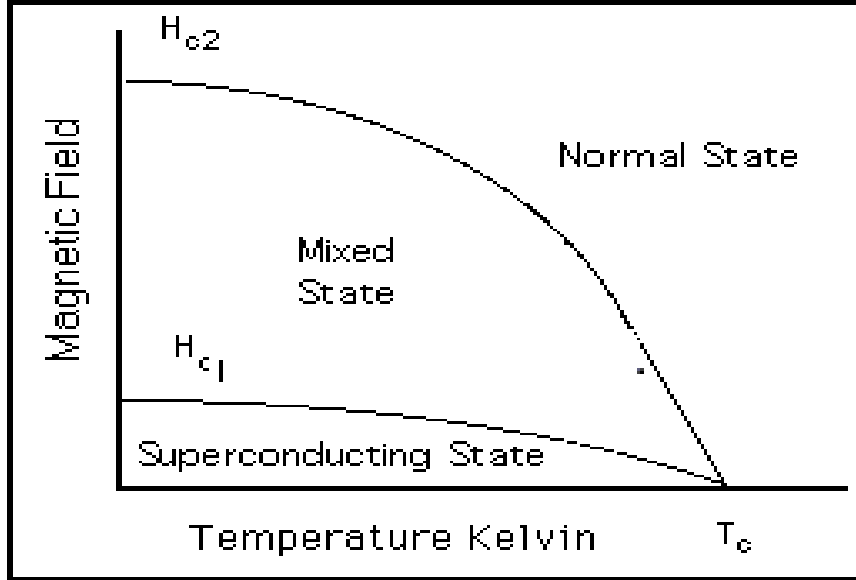
2-2-2 كثافة التيار الحرج (J_c) Critical Current Density

هناك قيمة عظمى للتيار لهذه المواد التي من الممكن ان ينتقل خلالها، وفوق القيمة العظمى سوف تتوقف التوصيلية الفائقة. اما اذا اندفع تيار كبير جداً خلال الموصل الفائق فسوف ترجع المادة الى حالتها الطبيعية حتى لو كانت تحت درجة حرارته الحرجة [51] ، وان قيمة كثافة التيار الحرج كدالة لدرجة الحرارة هو انه كلما انخفضت درجة حرارة الموصل الفائق كان التيار المناسب اكبر.

2-2-3 المجال المغناطيسي الحرج (H_c) Critical magnetic field

عندما تنخفض درجة حرارة المادة فائقة التوصيل تحت درجة حرارة الانتقال الحرجة (T_c) وزيادة المجال المغناطيسي حوله فان المجال المغناطيسي يبقى محيطاً من الخارج بالمادة الفائقة التوصيل، وان هذه الزيادة في المجال المغناطيسي ستؤدي الى ذهاب المادة فائقة التوصيل الى الحالة الطبيعية للمقاومية، وان القيمة القصوى للمجال المغناطيسي عند درجة الحرارة المعطاة له يسمى بالمجال المغناطيسي الحرج والذي رمزه (H_c). في كل المواد فائقة

التوصيل توجد منطقة من المجال المغناطيسي ودرجة الحرارة ضمن المادة التي تجعلها فائقة التوصيل وخارج هذه المنطقة تكون المادة في الحالة الطبيعية. والشكل (2-3) يوضح العلاقة بين درجة الحرارة والمجال المغناطيسي.



الشكل (2-3) العلاقة بين المجال المغناطيسي ودرجة الحرارة. [46]

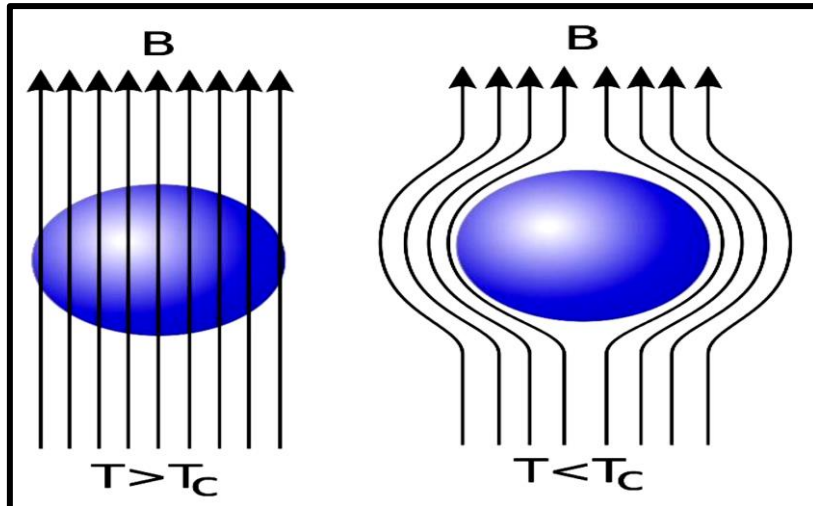
ومن خلال التجارب وجد ان المجال المغناطيسي الحرج يعتمد على درجة الحرارة والتي يمكن وصفها بالصيغة الرياضية الآتية: [46]

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (2 - 1)$$

حيث ان $H_c(0)$ هو المجال المغناطيسي عندما تكون $(T=0K)$.

2-2-4 تأثير مازنر Meissner Effect

يعرف تأثير مازنر بانه طرد لاي تدفق مغناطيسي داخل الموصل الفائق. وقد تم اكتشاف هذا التأثير من قبل العالمين (والتر مازنر، وروبرت اوخسينفيلد) في العام 1933 (Walter Meissner & Robert Ochsenfeld) [52] ، لقد تم تفسير ظاهرة مازنر على اساس عملية التحول بوجود المجال المغناطيسي من الحالة الاعتيادية الى حالة التوصيل الفائق مصحوبة بتوليد تيارات سطحية مستمرة كافية لمحو تاثير المجال المغناطيسي داخل المادة، والشكل (2-4) يبين سلوك خطوط المجال المغناطيسي في الحالة الطبيعية والحالة فائقة التوصيل للمادة. [53]



الشكل (2-4) سلوك خطوط المجال المغناطيسي في الحالة الطبيعية والحالة فائقة التوصيل للمادة. [53]

وعند حصول الانتقال في المادة من الحالة الطبيعية الى الحالة فائقة التوصيل فأنها تقوم

وبشكل فعال على ابعاد المجال المغناطيسي وطرده من داخلها. ومنها يتضح بان: [54]

$$B_{in} = B_{ext} + \mu_0 M \dots \dots \dots (2 - 2)$$

$$B_{in} = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \dots \dots \dots (2 - 3)$$

حيث: H هو شدة المجال المغناطيسي الخارجي، M هي تمغنط الوسط، χ هي التاثيرية المغناطيسية، μ_0 هو نفاذية الفراغ، وعندما تكون المادة ذات توصيل فائق ($B_{in}=0$) فينتج:

$$M = -H \dots \dots \dots (2 - 4)$$

$$\chi = -1 \dots \dots \dots (2 - 5)$$

وبتعويض قيمة ($B_{in}=0$) في معادلة (2 - 2) نجد:

$$B_{ext} = -\mu_0 M \dots \dots \dots (2 - 6)$$

ومن خلال العلاقة الاخيرة تبين ان شدة المغناطيسية تساوي وتعاكس المجال المغناطيسي الخارجي، وان هذا القيد الذي حصل للموصل الفائق وذلك بجعل المجال المغناطيسي داخله يساوي صفرًا هو صفة مميزة للمواد الدايمغناطيسية التامة التي تنشأ عندما تكون مقاومتها الكهربائية تساوي صفرًا [54]، والتي تشير ضمناً الى انه لو حاولنا مغنطة المادة فائقة التوصيل فأنه سوف تتولد فيها حلقات من التيار تعمل على طرد المجال المغناطيسي المسلط عليها تماماً (قانون لنز)، ولكن اذا كانت المادة تمتلك مسبقاً مجالاً مغناطيسياً ثابتاً بداخلها وانخفضت درجة حرارة المادة وتحولت الى مادة فائقة التوصيل فمن المتوقع بقاء المجال المغناطيسي بداخلها. واذا لم يتغير المجال المغناطيسي المسلط فلن يؤدي ذلك الى

تولد فولتية لسريان التيارات (قانون فاراداي) حتى في الموصل التام. لهذا فان طرد المجال المغناطيسي وابعاده من داخل المادة يجب اخذه بنظر الاعتبار على انه تأثير مميز فقط عندما تكون المقاومة الكهربائية تساوي صفراً [47].

وتعد معادلة لندن احدى التوضيحات النظرية لتأثير مازنر، حيث بينت ان المجال المغناطيسي يتلاشى اسياً داخل الموصل الفائق وعلى مسافة $(20-40)\text{nm}$ ، والذي يصف معنى عمق الاختراق للندن (London Penetration Depth). وان تأثير مازنر يعد واحداً من مميزات التوصيلية الفائقة، وان اكتشافه قد اسس بداية اولية في التوصيلية الفائقة وهو ما يسمى بانتقال الطور.

2-3 اساسيات التوصيلية الفائقة Fundamentals of Superconductivity

تنتقل الحرارة في المعادن الطبيعية بالدرجة الاولى بواسطة الألكترونات، وان الموصلات الجيدة للكهربائية هي ايضاً موصلات جيدة للحرارة بينما تعد العوازل الكهربائية رديئة للتوصيل الحراري. في الموصلات الفائقة فان كل الألكترونات تكون في الحالة الكمية نفسها، ولذا فان قيمة الانتروبي تساوي صفراً [55]. اي ان ازواج كوبر لايمكن ان تسهم في عملية انتقال الحرارة، حيث ان المجال المغناطيسي المسلط سوف يرجع الموصل الفائق الى حالته الطبيعية.

2-3-1 ازواج كوبر (Cooper Pairs)

عند تبريد المواد فائقة التوصيل الى درجة حرارة أقل من درجة حرارتها الحرجة فان الغاز الالكتروني الحر يتحول الى حالة المائع الكمي من الازواج الالكترونية المتشاكهة في الفضاء المقلوب، وان تشكل كل زوج الكتروني منفرد يحصل عندما يصاحب احد الالكترونات الكترونناً اخر معاكساً له في اليرم والزخم اي انه يعطي زخماً صافياً مساوياً للصففر، وان حاملات الشحنة هذه تسمى ازواج كوبر (Cooper Pairs). [56,57]

2-3-2 طول التشاكه (Coherence Length (ξ))

هي المسافة التي تبقى فيها ازواج كوبر معاً او هي المسافة الصغرى التي تعتمد عليه امكانية تكون التوصيلية الفائقة او تحطمها. [49] ويعد عاملاً مهماً في تقرير صنف المواد

فائقة التوصيل سواء اذا كانت من النوع الاول او النوع الثاني (Type-I or Type-II). ان اول من اقترح فكرة التشاكة هو بيبارد (Pippard) في عام 1953 [58]. وقرر بان الكثافة للمواد فائقة التوصيل ممكن ان تتغير بشكل محسوس بالمسافة، وهذه المسافة سماها بطول التشاكة (Coherence Length (ξ))، ان معظم المعادن فائقة التوصيل يكون طول التشاكة لها بحدود (10^{-4} cm). وكذلك فان المقياس للمسافة بين الكتروني التوصيل الفائق يسمى بطول التشاكة والذي يعطى بالمعادلة الاتية: [59]

$$\xi = \frac{\hbar V_F}{2\Delta} \dots \dots \dots (2 - 7)$$

حيث ان V_F هي سرعة الالكترون عند مستوى فيرمي، وان 2Δ هو فجوة الطاقة.

2-3-3 عمق الاختراق (Penetration Depth)

تتضمن ظاهرة مازنر بانعدام الفيض المغناطيسي (B) داخل جسم في حالة التوصيل الفائق عندما يتعرض لمجال مغناطيسي خارجي او مجال مغناطيسي داخلي ناشئ عن مرور تيارات دوامة، كما ان المجال المغناطيسي الخارجي يستطيع النفاذ داخل طبقة رقيقة جداً في القشرة الخارجية للجسم ويعبر عن سمكها بما يسمى بثابت عمق الاختراق والذي يرمز له بالرمز (λ) وقد وجد ان المجال المغناطيسي داخل الموصل الفائق المثالي يقل اسياً من قيمته الخارجية الى الصفر طبقاً الى العلاقة الاتية [49,60]:

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \dots \dots \dots (2 - 8)$$

حيث: B_0 هي قيمة المجال المغناطيسي عند السطح، و x هي المسافة من السطح الى نقطة معينة داخل المادة، و λ هي عامل يسمى عمق الاختراق وقيمته المثالية تتراوح قيمتها بين (10-100)nm. ان عمق الاختراق يتغير مع درجة الحرارة طبقاً للعلاقة التجريبية:

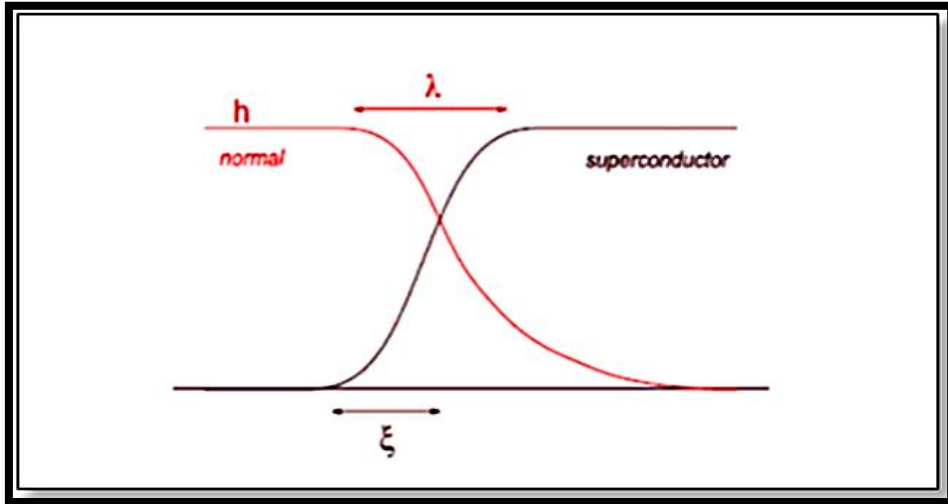
$$\lambda_{(T)} = \lambda_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2 - 9)$$

حيث: λ_0 هو عمق الاختراق عند ($T=0$). من هنا نرى ان ($\lambda \rightarrow \infty$) عندما ($T=T_c$). عندما ($T \rightarrow T_c$) فان النموذج في الحالة فائقة التوصيل وان المجال المغناطيسي يخترق بصورة أعمق الى داخل العينة ولذا فان المجال المغناطيسي يخترق كامل العينة ($\lambda \rightarrow \infty$) والعينة تصبح في الحالة الطبيعية. [60].

ومن الممكن تحديد نوع الموصل الفائق من خلال المعادلة الآتية :

$$K = \frac{\lambda}{\xi} \dots \dots \dots (2-10)$$

حيث: K هو عامل كينزينبرك-لانداو فاذا كان ($K < 1/\sqrt{2}$) فان المادة هي موصل فائق من النوع الاول (Type-I). واذا كان ($K > 1/\sqrt{2}$) فان المادة هي موصل فائق من النوع الثاني (Type-II). والشكل (2-5) يوضح طول التشاكة وعمق الاختراق. [49,61]



الشكل (2-5) التداخل بين المجالات الطبيعية والمجالات فائقة التوصيل في الحالات المتوسطة.

2-3-4 تأثير النظير (Isotopic Effect)

من خلال الدراسة التجريبية للمواد فائقة التوصيل وجد ان درجة حرارة الانتقال الحرجة تتغير مع معدل كتلة النظير (\mathcal{M})، وتعد ترددات الفونون على كتلة النظير السبب الرئيس لاعتماد درجة الحرارة الحرجة على معدل كتلة النظير ومنها فان:

$$T_c \propto \mathcal{M}^{-\frac{1}{2}} \rightarrow T_c \mathcal{M}^{\frac{1}{2}} = \text{constant} \dots \dots \dots (2 - 11)$$

وكمثال على ذلك، وجد ان (T_c) في الزئبق تتغير من (4.185K) الى (4.146K) مع تغير معدل كتلة نظيره من (199.5) الى (203.4) وحدة كتلة ذرية [62,63]، وان المعادلة العامة المقترحة في التجارب الحديثة تختلف عن المعادلة اعلاه وبالصيغة العامة وهي:

$$T_c \propto \mathcal{M}^{-\alpha} \dots \dots \dots (2 - 12)$$

حيث α تسمى معامل تأثير النظير يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = \frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln \mathcal{M}} \dots \dots \dots (2 - 13)$$

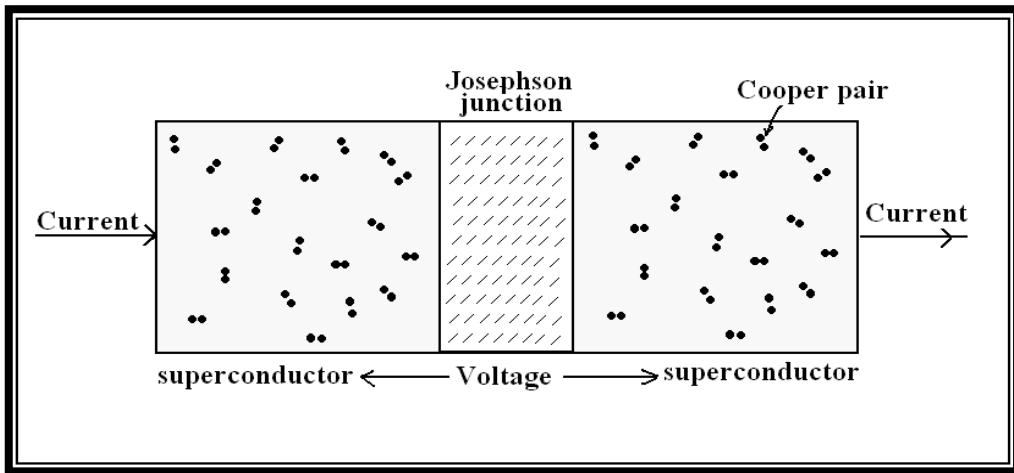
وطبقاً للنظريات الحديثة فإن α تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = 0.5 \left[1 - 0.01(N_{(0)}V)^{-2} \right] \dots \dots \dots (2 - 14)$$

حيث $N_{(0)}$ هي كثافة الحالة للجسيم المنفرد ذي برم عند مستوى فيرمي، و V هو الجهد بين الألكترونات [62]. ان كتلة النظير هي خاصية للشبيكة البلورية ومن الممكن ان تؤثر في خواصها، مثل تردد اهتزازات الشبيكة والذي له علاقة بكتلة الايون، وان التوصيلية الفائقة (التي هي خاصية للنظام الالكتروني) لها علاقة بحالة الشبيكة البلورية طبقاً لتأثير النظير.

2-3-5 تأثير جوزيفسون (Josephson Effect):

هو وصف لآلية تدفق التيار بين قطعتين من مادة فائقة التوصيل مفصولتين بطبقة رقيقة من اوكسيد عازل كما موضح بالشكل (2-6)، وان سمك هذه الطبقة العازلة يساوي تقريباً (2nm)، حيث انه من الممكن لزوج كوبر ان تتدفق عبر الطبقة الرقيقة العازلة من الموصل الفائق الاول الى الثاني طبقاً لآلية حفر الانفاق (Tunneling)، حيث ان التيار النفقي خلال الطبقة العازلة اكتشف تجريبياً بواسطة جيافير (I.Giaever)، وان اول من حل نظرياً سلوك التيار خلال الطبقة العازلة بين موصلين فائقين هو جوزيفسون (B,D.Josephson)، والذي تنبأ بأن التيار الفائق يشتمل على أزواج مرتبطة من الألكترونات يمكنها التدفق عبر فجوة عازلة (اذا كانت صغيرة بما فيه الكفاية) بين موصلين فائقين، ومثل هذه الطبقات العازلة تسمى بالروابط الضعيفة (Weak Link) وقد تم تصنيع مثل هذا المفروق او الملتقى عملياً. [64]



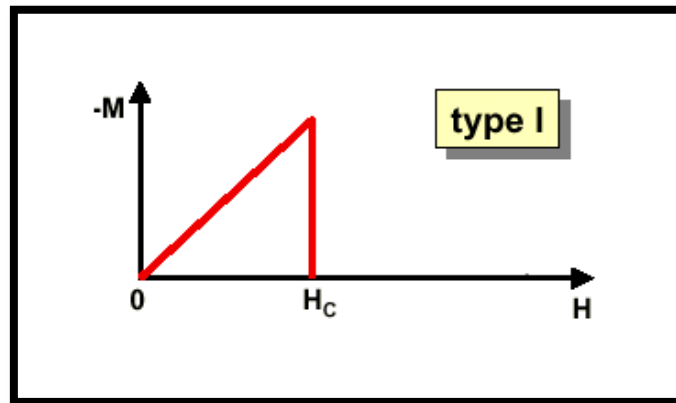
الشكل (2-6) تأثير جوزيفسون. [64]

2-4 انواع الموصلات الفائقة Types of Superconductors

هناك نوعان من الموصلات مفرطة التوصيل والتي تختلف في سلوكها عندما تتحول من حالة التوصيل المفرط الى الحالة الاعتيادية بتأثير المجال المغناطيسي الخارجي المسلط عليها. ويعتمد سلوك هذه الموصلات على قيمة كل من عمق اختراق (λ) المجال المغناطيسي الخارجي لها وطول التشاكة (ξ) الذي تتغير خلاله كثافة الكترونات التوصيل المفرط ضمن السطح البيني.

2-4-1 النوع الاول Types-I

وجد ان هنالك ثلاثين نوعاً من المعادن النقية في حالة تبريدها الى درجات حرارة واطئة فأنها تظهر مقاومة كهربائية مساوية للصفر، وكذلك تم طردها للمجال المغناطيسي من داخلها عند تحولها من الحالة الطبيعية الى الحالة فائقة التوصيل (تأثير مازنر)، وتسمى هذه المعادن بالموصلات الفائقة من النوع الاول (Type I-Superconductors)، وان التوصيلية الفائقة توجد فقط عند درجات الحرارة الواطئة والاقل من درجات الحرارة الحرجة وايضاً عندما يكون المجال المغناطيسي اقل قيمة من المجال المغناطيسي الحرج، وقد وصف النوع الاول من الموصلات الفائقة من قبل نظرية (BCS) والتي تعتمد على الازدواج الألكتروني من خلال تفاعل اهتزازات الشبكة. ان النوع الاول من الموصلات الفائقة تكون محدودة الفائدة بسبب ان المجالات المغناطيسية الحرجة تكون صغيرة جداً والحالات فائقة التوصيل تختفي بصورة مفاجئة عند درجات الحرارة الحرجة، وان هذا النوع من الموصلات الفائقة يسمى بالموصلات الفائقة الرخوة (Soft-Superconductors) [65]. وكما في الشكل (2-7).



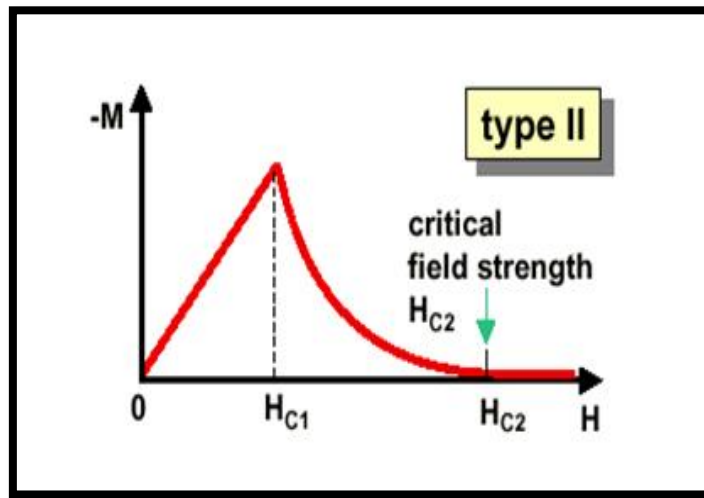
الشكل (2-7) منحنى التمتعظ لموصل فائق التوصيل من النوع الاول. [66]

يمتاز النوع الاول بان طول التشاكه(Ē) (الذي هو خاصية لحجم دالة الموجة للزوج الالكتروني) هو اطول من عمق الاختراق(λ)، وان معامل كينزينبيرك-لانداو هو ($K < 1/\sqrt{2}$)، كما انه يظهر استجابة تامة لتأثير مازنر، وايضاً توجد له قيمة واحدة للمجال المغناطيسي الحرج (H_c) وتكون واطئة جداً بحدود ($0.1T$)، ولقيمة اقل من (H_c) تكون المادة فائقة التوصيل وأعلى منها تكون في حالتها الطبيعية. [67-69]

2-4-2 النوع الثاني Type-II

تسمى الموصلات الفائقة من النوع الثاني (Type II-Superconductors)، بالموصلات الصلبة (Hard-Superconductors) والتي تبقى الحالات فائقة التوصيل عند درجات حرارة عالية ومجالات مغناطيسية عالية. [65]

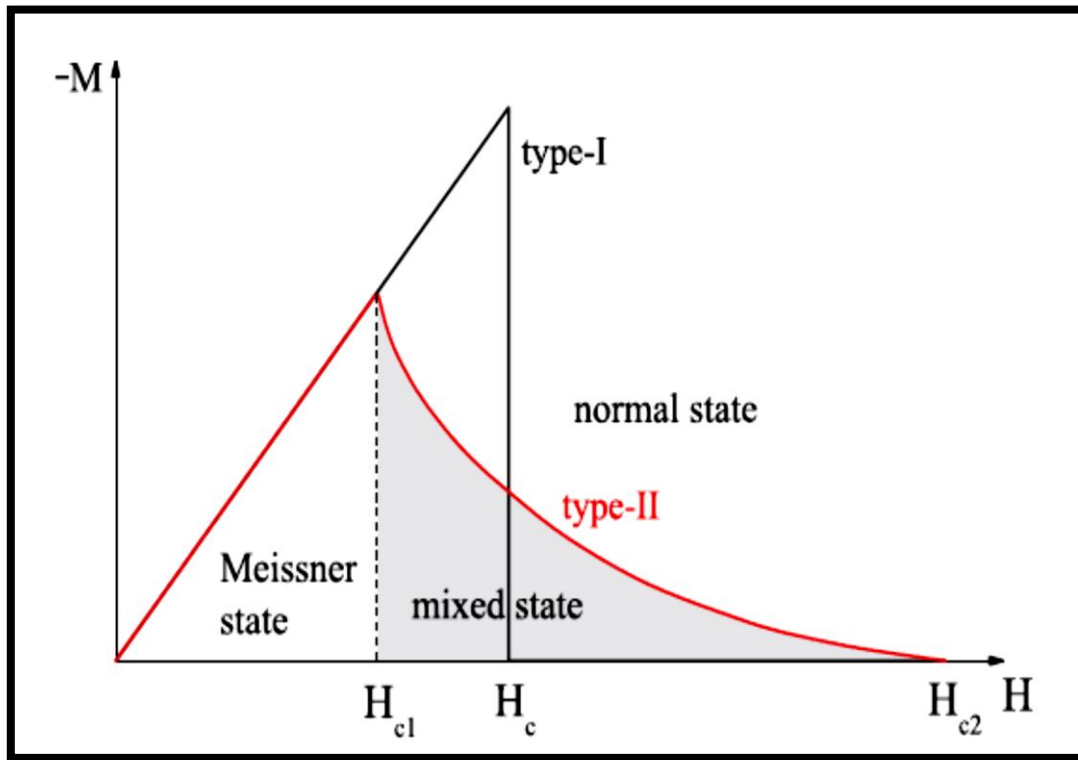
بدأ النوع الثاني من الموصلات الفائقة في عام 1930 مع سبائك (بزموث- رصاص)، حيث وجد ان العديد من السبائك والمركبات تظهران الخاصية فائقة التوصيل، وقد ظهرت بأنها تمتاز بمجالات حرجة أعلى بكثير، كما انها تستطيع حمل كثافات تيار عالية جداً وهي في الحالة فائقة التوصيل. ان الموصلات الفائقة من النوع الثاني تكون اشد صلابة ميكانيكياً من النوع الاول وايضاً تُظهر مجالات مغناطيسية حرجة أعلى بكثير من تلك التي ممكن ان تُظهر في النوع الاول مثل سبيكة (النيوبيوم-تيتانيوم) ($NbTi$) المستعملة في بناء المغناط فائقة التوصيل ذات المجالات العالية. [61] ، وكما موضح في الشكل (8-2).



الشكل (8-2) منحنى التمغنط لموصل فائق التوصيل من النوع الثاني. [66]

نجد في النوع الثاني من الموصلات الفائقة عندما يكون المجال المغناطيسي بين المجالين المغناطيسيين الحرجين فان الموصل الفائق يكون في الحالة المختلطة (Mixed State) التي تسمى بالحالة الدوامية (Vortex State) والتي تكون فيها العديد من اللباب للمادة الطبيعية محاطة بالمادة فائقة التوصيل وبزيادة المجال المغناطيسي فان الدوامات في الموصلات الفائقة تزداد الى ان تعود المادة فائقة التوصيل الى حالتها الطبيعية. [66]

ان النوع الثاني من الموصلات الفائقة هو عبارة عن مركبات وسبائك ماعدا سبائك ومركبات النيوبيوم والفانديوم [49]، حيث يمتاز بان طول التشاكة (ξ) يكون اقل من عمق الاختراق (λ)، وان معامل كينزينبيرك-لانداو هو ($K > 1/\sqrt{2}$)، كما انه لا يظهر استجابة كاملة لتأثير مازنر، وايضاً توجد له قيمتان للمجالات المغناطيسية الحرجة هما (H_{c1}, H_{c2}) وتكون (H_{c1}) اقل من (H_{c2}) ومن الممكن ان تصل قيمة المجال الحرج في النوع الثاني بحدود (100) مرة اكبر من المجال الحرج في النوع الاول، كما لوحظ ان قيمة (H_{c2}) وصلت الى اكثر من (30T) [57,70,71]، والشكل (2-9) يظهر منحنى التمعنط للموصلات الفائقة بنوعها الاول والثاني.



الشكل (2-9) منحنى التمعنط للموصلات الفائقة النوع الاول والنوع الثاني. [72]

2-5 نظريات الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة الواطئة (Theories of Superconductor at Low Temperature)

بعد اكتشاف ظاهرة التوصيلية الفائقة فان مشكلة تقلبات الانتقال الى التوصيلية الفائقة لم تؤخذ بنظر الاعتبار في العينات فائقة التوصيل المحضرة بشكل كتل (Bulk)، حيث ان درجة الحرارة الحرجة تكون فاصلة بين طور الفائق التوصيل والطور الطبيعي للمادة . ان هذا السلوك في الخصائص الفيزيائية للموصلات الفائقة يتفق تماماً مع النظرية التي جاء بها العالمان (Ginzburg–Landau) والنظرية المجهرية التي جاء بها (BCS) وهاتان النظريتان توضحان ظاهرة التوصيلية الفائقة. [73]

2-5-1 نظرية لندن (London theory)

يمكن وصف الكترونات التوصيل في الحالة الطبيعية من المعدن بوساطة قانون اوم (Ohm's Law) والذي ينص على ان كثافة التيار الكهربائي (J) (current density) تتناسب مع شدة المجال الكهربائي (E) ويعبر عنه بصيغته الرياضية (J=σE)، اذ ان (σ) تمثل الموصلية الكهربائية وهي تساوي مقلوب المقاومة النوعية. وطبقاً لتعديل هذا الوصف وتأثير مازنر في الحالة فائقة التوصيل، فمن المفترض في الحالة فائقة التوصيل ان كثافة التيار تتناسب طردياً مع متجه الجهد (A) للمجال المغناطيسي الموقعي، حيث ان:

$$B = \nabla \times A \dots \dots \dots (2 - 15)$$

ومن خلال معادلة ماكسويل التي تبين العلاقة بين شدة المجال الكهربائي (E) والفيض المغناطيسي:

$$\text{Curl } E = - dB / dt \dots \dots \dots (2 - 16)$$

فإذا انعدمت المقاومة النوعية للمادة فذلك يعني انه (E=0) وأن (Curl E=0) ولذا فان (dB/dt = 0) إي أن (B) تبقى ثابتة كما هو الحال في المواد العادية اذ إن (B) تبقى ثابتة سواء كانت المقاومة الكهربائية تساوي صفراً أو أكثر . ولكن قاعدة مازنر والتي تنص على ان الفيض المغناطيسي (B) ينعدم داخل المادة عندما تتحول المادة من الحالة الاعتيادية الى الحالة فائقة التوصيل الكهربائي سواء كان المجال مؤثراً أم لا، الامر الذي

دفع لندن إلى استنتاج معادلة جديدة لقانون اوم، وهذه المعادلة هي: [74]

$$J = \left(\frac{-1}{\mu_0 \lambda_L^2}\right) A \dots \dots \dots (2 - 17)$$

حيث λ_L هي ثابت الابعاد من الطول. وبأخذ (curl) لكلا الطرفين فاننا نحصل على ماياتي:

$$\nabla \times J = \left(-\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\right) B \dots \dots \dots (2 - 18)$$

وباستخدام معادلة ماكسويل وهي:

$$\nabla \times B = \mu_0 J \dots \dots \dots (2 - 19)$$

$$\nabla \times \nabla \times B = \mu_0 \nabla \times J \dots \dots \dots (2 - 20)$$

وبما ان:

$$\nabla \times \nabla \times B = \text{grad div } B - \nabla^2 B \dots \dots \dots (2 - 21)$$

$$\nabla \times \nabla \times B = -\nabla^2 B (\text{div } B = 0) \dots \dots \dots (2 - 22)$$

$$-\nabla^2 B = \mu_0 \nabla \times j \dots \dots \dots (2 - 23)$$

$$-\nabla^2 B = -\left[\frac{n_s e^2 \mu_0}{m^*}\right] B = -\frac{B}{\lambda^2} \dots \dots \dots (2 - 24)$$

$$\lambda^2 = \left(\frac{m^*}{n_s e^2 \mu_0}\right) \dots \dots \dots (2 - 25)$$

حيث ان (λ): هي عمق الاختراق للندن (يرتبط مع مقدار عمق اختراق المجال المغناطيسي لسطح الموصل الفائق)، ان جمع هذا التعريف مع صيغة كورنر وكاسيمير (GC) لكثافة الألكترونات الفائقة التوصيل له نتائج في اعتماد درجة الحرارة على عمق الاختراق. [75]

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 + t^4}} \dots \dots \dots (2 - 26)$$

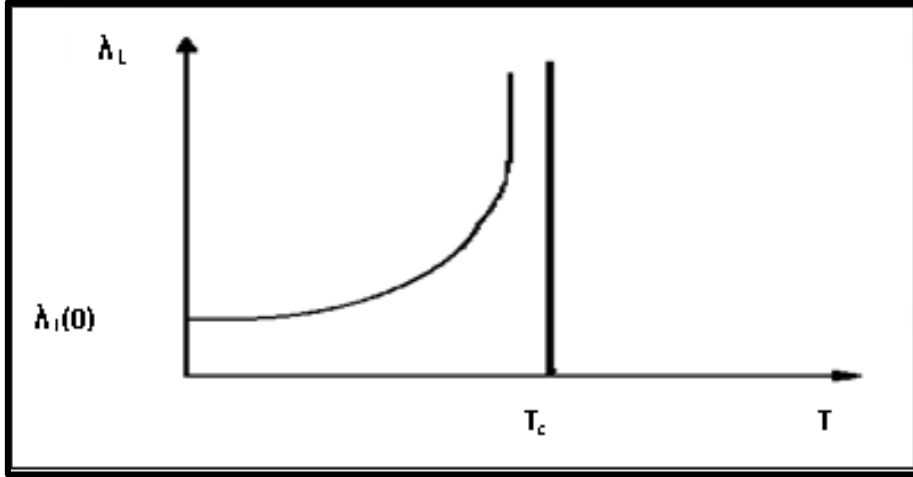
ان المعادلة الاخيرة لاتمتلك تفسيراً عند درجات الحرارة الواطئة حيث تأخذ الصيغة الاتية:

$$\lambda(T) \approx \lambda(0) \left[\left(1 + \frac{t^4}{2}\right) + 0(t^8) \right] \dots \dots \dots (2 - 27)$$

والتي هي من المتعذر تميزها من السلوك الاسي ($\lambda(T) \approx T^{-1/2} \cdot e^{(\Delta/T)}$) المتوقع من قبل نظرية (BCS). [75].

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2 - 28)$$

حيث $\lambda(0)$ هي عمق الاختراق عند درجة حرارة $(T=0K)$ ، والشكل (2-10) يبين تغير عمق الاختراق مع درجة الحرارة. [76]



الشكل (2-10) تغير عمق الاختراق (λ) مع درجة الحرارة (T) . [76]

2-5-2 نظرية كينزينبرك-لانداو (Ginzburg-Landau theory)

استعمل كل من كينزينبرك ولانداو النظرة الظاهرية لوصف الانتقال من الحالة الطبيعية الى الحالة فائقة التوصيل وعلى الاساس الترموديناميكي في التحول الطوري ذي المرتبة الثانية (Second order phase transition) [77]. حيث اعطت هذه النظرية العامل (ψ) للالكترونات فائقة التوصيل (n_s) كثافة موضعية للالكترونات فائقة التوصيل والمعطاة بالعلاقة $(n_s = |\psi|^2)$ وطبقاً للنظرية فان تغير الطاقة الحرة ممكن ان يتوسع الى قوى المتسلسلة (ψ) ومن هذه النظرية فان عمق الاختراق المغناطيسي (λ) وطول التشاكة الفائق التوصيل (ξ) (اعظم مسافة بين الكترونات ازواج كوبر) ممكن ان يحسب من خلال الاتي:

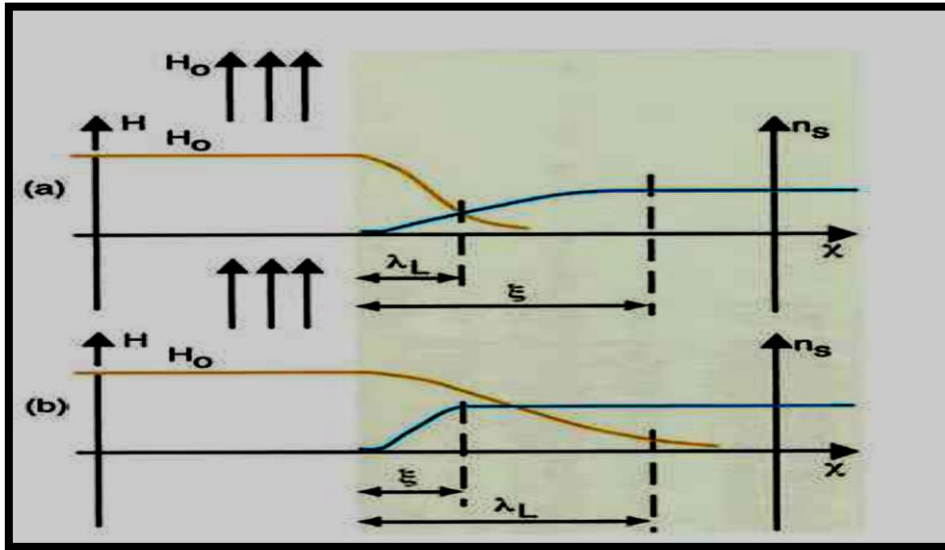
$$\xi^2(T) = \hbar^2 / 4m|\alpha| \dots\dots\dots (2-29)$$

$$\lambda^2(T) = mc^2 / 4\pi n_s e^2 \dots\dots\dots (2-30)$$

حيث ان $|\alpha|$ عاملاً متغيراً يعتمد على التقلبات الترموديناميكية للطور فائق التوصيل [78] ، وكلا العاملين (λ, ξ) يتباعدان بالطريق نفسه بالقرب من $(T=T_c)$ ، وعندما تكون $(T \rightarrow T_c)$ فان النسبة بينهما تعطى بقيمة محددة تدعى بعامل كينزينبرك-لانداو (K) وهو الخاصية التي

تميز بين انواع المواد فائقة التوصيل (كما مبين في الشكل (2-11)) ويعطى بالعلاقة الاتية:

$$K = \lambda / \xi \dots \dots \dots (2-31)$$



الشكل (2-11) شدة المجال المغناطيسي كدالة لعدد الألكترونات الفائقة التوصيل والمسافة بين الحالة الطبيعية وفائقة التوصيل (a) موصل فائق من النوع الاول (b) موصل فائق من النوع الثاني. [79]

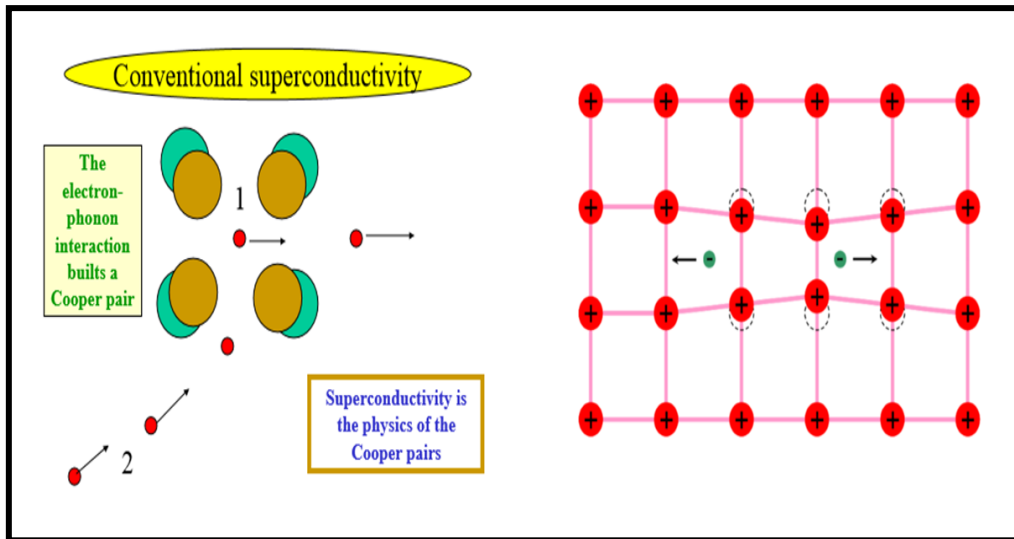
2-5-3 نظرية (BCS) Theory (BCS)

سميت بنظرية BCS نسبة الى الحروف الأول من أسماء العلماء الذين وضعوها وهم (J.Bardeen,L.Cooper&J.Schrieffer) وذلك في عام 1957 والتي من خلالها اصبح فهم ظاهرة التوصيل الفائق جلياً [56]، حيث تبني هذه النظرية على الشحنات الكهربائية في الحالة (S.C) وتنتقل بوساطة أزواج مترابطة تسمى بأزواج كوبر (Cooper-Pairs) متكونة من إلكترونين وليست بوساطة الكترونات منفردة كما هو الحال في المادة (N.C).

اوضحت نظرية (BCS) التوصيلية الفائقة في درجات الحرارة انها قريبة من درجة حرارة الصفر المطلق، كذلك افترضت ان الألكترونات التي لها زخم ويرم معاكس ممكن ان تكون أزواجاً تسمى بازواج كوبر (Cooper Pairs) ومن الممكن ان تسلك هذه الأزواج من الألكترونات سلوكاً مختلفاً تماماً عن الألكترون المنفرد والتي هي فيرمونات وتخضع لمبدأ الاستبعاد لباولي (Pauli exclusion principle)، حيث تعمل الأزواج الألكترونية بصورة اكثر كبوزونات والتي من الممكن ان تتجمع عند المستوى نفسه من الطاقة. كما تمتلك هذه

الازواج تقريباً مستوى واطناً من الطاقة حيث تترك فجوة طاقة أقل من طاقة اي منهم وبتحودود (1meV) والتي تمنع تفاعلات التصادم المسببة للمقاومة الكهربائية العادية حيث ان المادة تظهر مقاومة كهربائية مساوية للصفر عندما تكون الطاقة الحرارية اقل من فجوة النطاق. لقد ادرك كوبر ان اهتزازات الشبكة هي المسؤولة بصورة مباشرة عن كامل التيار، وهي التي تجبر الألكترونات للازدواج وتجاوز كل العقبات التي تسبب المقاومة في الموصل، وتدعى هذه التشكيلات من الألكترونات بازواج كوبر [54,80]. كما خمن كوبر وزملاؤه بان الألكترونات في حالة الموصلات الفائقة للمادة يجب ان يظهر عليها تجاذب شديد، ووجدوا ان حل هذه المشكلة يكمن في الفونونات والتي هي عبارة عن رزم من الموجات الصوتية تحدث بشكل اهتزازات في الشبكة البلورية، وعلى الرغم من عدم سماع هذه الاهتزازات الشبكية الا ان دورها كوسيط مهم جداً ولا يمكن الاستغناء عنه.

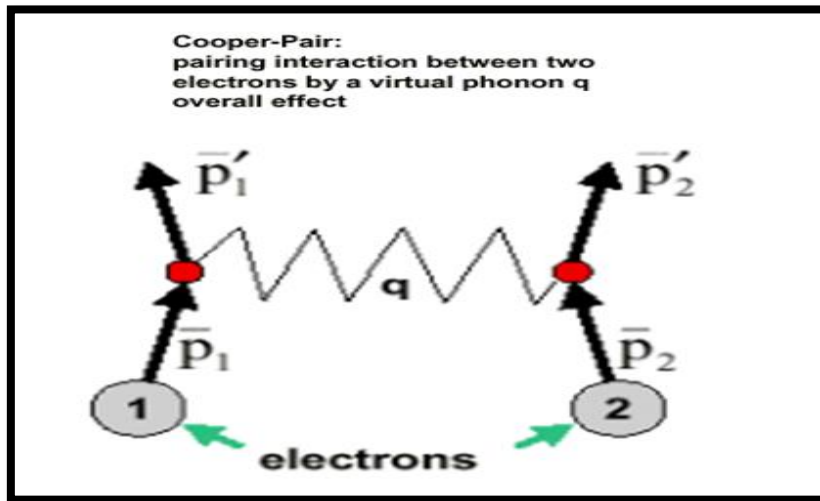
وطبقاً للنظرية فان حركة الألكترونات في الشبكة تكون بواسطة الايونات الموجبة في المواد فائقة التوصيل، لذلك فان الشبكة سوف تضطرب وتسبب انبعثاً مستمراً للفونونات التي تشكل حوضاً من الشحنات الموجبة تحيط بالألكترونات [46]، والشكل (12-2) يوضح موجة اضطراب الشبكة بسبب الانجذاب الى الالكترون المتحرك.



الشكل (12-2) تشكيل زوج كوبر و اضطراب الشبكة عند حركته. [81,82]

وقبل ان يمر الالكترون في الشبكة او يعود الى موضعه الطبيعي فان الكترون ثانياً سوف ينسحب الى داخل الحوض وخلال هذه العملية بين الالكترونين فانهما يرتبطان بواسطة القوى التي مارسها الفونونات للتغلب على قوى التنافر الطبيعية بين الألكترونات.

وان هذه الأزواج الألكترونية تعبر خلال الموصل بصورة متناغمة حيث تكون متماسكة مع بعضها. وان هذه الألكترونيات مفصولة عن بعضها بمسافة معينة ومحجوب كل واحد منها عن الآخر بواسطة الفونونات. وعندما يعبر احد الألكترونيات المشكلة للزوج قريباً من الايون في الشبكة البلورية فان التجاذب بين الالكترتون السالب والايون الموجب يسبب اهتزازاً في الشبكة للعبور من ايون الى ايون اخر حتى يمكن الالكترتون الآخر من الزوج امتصاص هذا الاهتزاز. ان صافي التأثير هو ان احد الالكترتوين يبعث فونوناً والالكترتون الآخر يمتص هذا الفونون وهذا التبادل ما يبقي على ازوج كوبر معاً. ان ارتباط هذه الأزواج من الألكترونيات يكون من خلال طاقة ربط محددة فاذا كانت هذه الطاقة اكبر من الطاقة الناتجة من الضربات او الصدمات الناتجة عن تذبذب الذرات في الموصل فان هذه الأزواج تبقى مترابطة معاً وتقاوم كل الضربات، وبالتالي لاتعاني اي مقاومة، والشكل (13-2) يوضح كيف يصبح الالكترتونان كزوج مرتبطين بصورة محكمة.



الشكل (13-2) انبعاث الفونون (q) وامتصاصه بين الكتروني زوج كوبر في الموصل الفائق. [54]

نجحت نظرية (BCS) في توضيح مختصر ان الألكترونيات ممكن ان تتجاذب الواحد مع الآخر خلال تفاعلها مع الشبكة البلورية. وهذا يحصل بالرغم من امتلاك الألكترونيات الشحنة نفسها، حيث انه عند تذبذب الذرات في الشبكة فان الزوج الالكتروني يتناوب في السحب والدفع معاً من دون ان يتصادما. وان الازدواج الالكتروني يكون مفضلاً بسبب تأثيره الواضح في وضع المادة في اوطاً حالات من الطاقة. وعند ارتباط الألكترونيات معاً كازواج فانها تتحرك بنسق منظم خلال المادة الفائقة التوصيل. [83]

2-6 الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية (HTSC) High Temperature Superconductor

تتضمن الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية تركيباً معقداً من العناصر تترتب بشكل منسق يدعى بالشبيكة البلورية، وان استعمالها كان محدوداً الى درجة كبيرة في الكثير من التقنيات ذات الخصائص المستعملة في المنتجات الكهربائية والتطبيقات الألكترونية. تمتلك الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية درجة حرارة حرجة أعلى من نقطة غليان النيتروجين السائل (77°K) [84]، وان كل انواع (HTSC) هي مواد هشة (Brittle). تعد الموصلات الفائقة ذات الاساس الاوكسيدي اكثر اهمية من السبائك من حيث درجة حرارتها الحرجة (T_c) وكثافة التيار الحرج (J_c). ان هذا المجال فتح عصراً جديداً في حقل الموصلات الفائقة عالية درجة الحرارة (HTSC) والتي كسرت حاجز درجة الحرارة الحرجة المفترض بوساطة نظرية (BCS) وهي (30°K). ان كل اكاسيد (HTSC) تمتلك تركيباً بلورياً طبقياً يحتوي على شبكة ثنائية الابعاد من اوكسيد النحاس (Cu-O)، والتي تكون متباينة الخواص بصورة كبيرة. ان تنسيق النحاس في المستويات (Cu-O) هو مستوي مربع، وان اواصر (Cu-O) ذات تساهمية عالية وذات مسافة اصرة (1.9 \AA) تقريباً. تختلف الخواص الانتقالية في الحالة الطبيعية بصورة ملحوظة عن تلك التي في المعادن الطبيعية، فضلاً عن مقاومة نوعية متباينة الخواص بصورة كبيرة، ومقاومة مغناطيسية مختلفة،... الخ، ولهذا تسمى (HTSC) الموصلات الفائقة غير التقليدية.

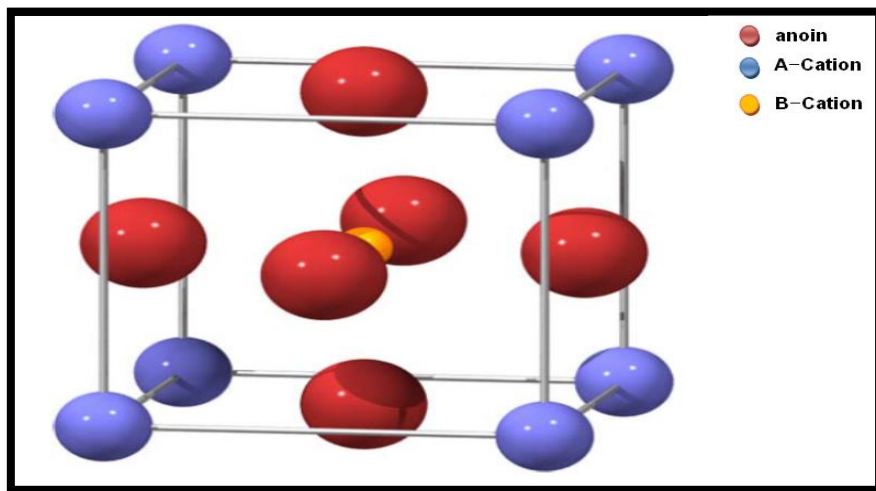
ان التباين في الخواص يصبح كبيراً وواضحاً في اختلاف طول التشاكة على طول المحور بالاتجاه محور (c-axis) والاتجاهات العمودية عليه. كما ان للموصلات التقليدية طول التشاكة بحدود (10^{-4} cm). بينما في الموصلات الفائقة (HTSC) نرى انه اصغر الالف المرات ويساوي تقريباً (10^{-40} \AA)، وبالمقارنة مع حجم وحدة الخلية، نلاحظ ان طول المحور (c) مساوٍ تقريباً الى المسافة بين الطبقات واقصر من طول وحدة الخلية المطابق.

ان المسافة بين ازواج كوبر (طول التشاكة) في هذه الموصلات الفائقة ممكن ان تكون قصيرة بحدود مسافة ذرية واحدة او مسافتين ذريتين بين ($3-20 \text{ \AA}$) والتي مقدارها اصغر عدة مرات من الموصلات التقليدية. ومن الجدير بالذكر ان قوة التناثر الكولومية (F) بين مثل هذه الشحنات تتناسب عكسياً مع مربع البعد ($F \propto 1/r^2$)، وكنتيجة فان قوة التناثر الكولومية

سوف تهيمن عموماً عند هذه المسافة مسببة تنافر الألكترونات بدلاً من ازدواجها، ولهذا السبب فانه من المقبول على نحو واسع ان ازواج كوبر في هذه المواد ليس سببها هو اضطرابات الشبيكة ولكنها ترتبط مع نوع المغناطيسية (المعروف بالمضادة للفيرومغناطيسية) (Antiferromagnetism) الموجودة في طبقات اوكسيد النحاس. ولهذا فان (HTSC) لايمكن توضيحها بوساطة نظرية (BCS)، لانها اساساً تتعامل مع اضطرابات الشبيكة التي تعمل على الازدواج الألكتروني، وان البحوث مازالت مستمرة لمعرفة الآلية الفعلية المسؤولة عن التوصيلية الفائقة في هذه المواد. [85-87]

2-7 تراكيب البيروفسكايت Perovskite Compositions

اكتشفت المواد الفائقة التوصيل الكهربائي عند درجات الحرارة العالية (HTSC) في مركبات البيروفسكايت (perovskite) وهي عبارة عن مواد سيراميكية، حيث تمتاز بكثرة تطبيقاتها وتمتد الى انتاج الطاقة، والاحتواء البيئي والمتمثل في حاويات النفايات المشعة (Radioactive Waste Encapsulation)، والاتصالات (المواد الرنينية العازلة). ان تركيب البيروفسكايت يمتلك صيغة كيميائية كمية عامة هي (ABX_3) ، وهو يتكون من ترابط مواد معدنية تشمل الايون الموجب الكبير (A-Cation) عند اركان المكعب، والايون الموجب الصغير (B-Cation) في مركز المكعب، مع مواد غير معدنية (X) تشمل ذرات الايون السالبة (anion) مثلاً الاوكسجين والتي تقع في مراكز الواجه الستة للمكعب، كما مثبتة في الشكل (2-14) الذي يمثل تركيب البيروفسكايت المكعبي المثالي. [88]



الشكل (2-14) وحدة الخلية للتركيب البيروفسكايت المكعبي. [89]

ان الايونات الموجبة (A)، (B) ممكن ان تمتلك تنوعاً في الشحنات وان التركيب البيروفسكايت المعدني الاصلي هو $(CaTiO_3)$ وفيه الايون الموجب (A) والمتمثل بالكالسيوم (Ca) ويمتلك تكافؤ ثنائي بينما الايون الموجب (B) والمتمثل بالتيتانيوم (Ti) يمتلك تكافؤ رباعي. ان النظرة التقليدية لشبكة البيروفسكايت تتضمن الايون الموجب الصغير (B) ضمن التركيب الشبكي ثنائي السطوح للاوكسجين، في حين ان الايون الموجب الكبير (A) فانه محاط بعدد تتاسق (12) ذرة من ذرات الاوكسجين، وسمي هذا التركيب بعد ظهور التركيب المعدني $(CaTiO_3)$ بالتركيب المعيني القائم (Orthorhombic Structure) والذي يمتاز بمجموعة فراغية من النوع (Pnma). [88]

2-8 التركيب البلوري للأنظمة فائقة التوصيل

ان الموصلات الفائقة تمتلك تركيباً بلورياً شائعاً يعرف بتركيب البيروفسكايت، حيث انت هذه التسمية من التركيب المعدني $(CaTiO_3)$. ان الاهتمام التكنولوجي والتقني لهذه المواد نجم عن اكتشاف الخاصية الفيروكهربائية القوية للمركب $(BaTiO_3)$ والتي اعتقدت عموماً بان هذه المواد ليست معدنية. يمكن ان تمثل جميع المواد الفائقة التوصيل بالصيغة $(A_mE_2R_{n-1}Cu_nO_{2n+m+1})$ ومن خلال دراستنا الحالية نجد ان $(A=Hg, Bi, Pb, Y)$ ، $(E=Ba)$ ، $(R=Ca)$ ، و $(m=1,2)$ ، وطبقات (CuO_2) (عدد من 1 الى n لكل وحدة خلية) تفصل من خلال R. [90]

ممكن وصف تركيب الموصلات الفائقة (Cuprates) والتي من ضمنها المركبات في الدراسة الحالية $(Hg-base)$ ، $(Bi-base)$ ، $(Pb-base)$ ، $(Y-base)$ على انها تراكيب بيروفسكايت تتضمن كتلاً عازلة وطبقات فائقة التوصيل التي تتناوب في الترتيب فيما بينها. هذه الكتل العازلة تمتلك تركيباً (Rock Salt) (RS) وطبقة واحدة من الموصلات الفائقة ذات التركيب البيروفسكايت (P). ان اضطراب الشبكة سبباً الاختلاف في طول اصرة (Bi-O) (المركب ذو (Bi-base) - كمثال) التي تكمن في تركيب (RS) وكذلك طول الاصرة (Cu-O) والتي تكمن في تركيب (P) وهو المسؤول عن زعزعة وعدم استقرارية الاطوار فائقة التوصيل. [91]

ان حالة الاستقرار في تراكيب البيروفسكايت تكون ممكنة من خلال ادخال

او كسجين اضافي ($\delta > 0$) في تركيب (RS)، حيث ان ادخال او كسجين اضافي سوف يخلق فجوات اكثر في طبقات البيروفسكايت وكذلك يخلق فجوات في طبقات (CuO) اللتين سوف تقصران من طول اصرة (Cu-O). [92]

ان طبقة (Bi-O) تعمل كطبقة لخرن الشحنة التي تنظم كثافة الشحنة في طبقات (CuO₂) ان الفجوات تتكون بوساطة الزيادة في ذرات الاوكسجين في طبقات او كسيد النحاس والنقص في طبقات او كسيد الباريوم. بينما يحدث توصيل الشحنة خلال طبقات او كسيد الباريوم. وهنا فان ذرات الكالسيوم تعمل كطبقة عازلة والتي تحصر (Sandwiched) في الحيز بين طبقات التوصيل لأوكسيد النحاس. لتخمين تأثير طبقات او كسيد النحاس على درجة الحرارة الحرجة فانه من الضروري الاخذ بنظر الاعتبار تأثير الازدواج بين الطبقات، وان قيمة درجة الحرارة الحرجة العظمى تقترب بعدد طبقات او كسيد النحاس القصوى. ان الازدواج ما بين الخلايا وداخلها ممكن ان يحدث في الموصلات فائقة التوصيل المعتمدة على او كسيد النحاس، ولكن الازدواج بين الخلايا بين طبقتي او كسيد النحاس يكون اصغر بكثير بسبب طبقة الفراغات لكل من (X) والباريوم والكالسيوم، والازدواج بين الخلايا يكون اكبر بكثير كما هو ظاهر في صغر التباين في الخواص للتوصيلية، وبسبب المدى الواسع للتركيب والتركيز العالي للعيوب، فان الموصلات الفائقة المستندة في تركيبها على او كسيد النحاس تكون متباينة الخواص بصورة كبيرة وكذلك فان عدم التجانس له دور مهم في الموصلات الفائقة. [94,93]

من الصعب جداً انتاج طور منفرد للمركبات التي تحت الدراسة، كمثال (Hg-1223)، (Bi-2223)، (Pb-2223)، (Y-123) ويعزى هذا الى النمو البيني للأطوار الاخرى، وان متطلبات شروط المعالجة لتشكيل الطور المنفرد فائق التوصيل لم تحدد لحد الان، وبالنتيجة فان التراكيب والخواص لم تدرس على نطاق واسع، والاسباب تكمن في ان تشكيل الطور المنفرد يتطلب عدة مئات من الساعات وان عملية التشكيل تحدث ببطء شديد ضمن مدى محدود جداً من درجات الحرارة. [95,96]

ان عملية التليد هي العملية التي ينقلص فيها مزيج المسحوق السيراميكي المضغوط خلال عملية التسخين والتي بعدها تزداد كثافة الجسم السيراميكي الناتج، وان عملية التليد تنقسم الى ثلاث مراحل هي (المرحلة الابتدائية والمرحلة المتوسطة والمرحلة

النهائية)، حيث تحدث في المرحلة الابتدائية من التليد زيادة في مساحات الاتصال بين الجسيمات في المضغوط السيراميكي وتتكون حالة نمو الاعناق (Neck Growth)، وعندما تتشكل حدود ثابتة بين جسيمات المسحوق فانها تتكون ما تسمى بالحبيبات (Grains)، اما في الحالة المتوسطة فانها تبدأ عندما تقوم الحبيبات الكبيرة بالنمو على حساب الحبيبات الصغيرة التي تتبعها عملية كسر الشبكات من المسامات المفتوحة بين الحبيبات واختزالها الى مسامات مغلقة منفردة التي تعد هي المرحلة النهائية لعملية التليد، لهذا ولزيادة معرفتنا وتحسين فهمنا فانه من المهم دائماً دراسة الظروف وتجريبها وطرائق التحضير المختلفة والتي تؤثر في سلوك عملية التليد.

2-8-1 التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (HBCCO)

Crystal Structure Of (HBCCO)

تعد المواد فائقة التوصيل ذات أساس الزئبق $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (حيث ان n) هو عدد صحيح موجب ($n=1,2,3,\dots$) ويمثل عدد طبقات CuO_2 لكل وحدة خلية) موضوعاً شيقاً للدراسة حيث تمتلك هذه المواد أعلى درجة حرارة انتقال (T_c) معروفة حتى اليوم من بين المواد فائقة التوصيل التي تحتوي على اكاسيد النحاس، حيث وصلت درجة حرارتها الحرجة الى 136°K عند الضغط العادي، كما وصلت درجاتها الحرجة 164 K في

المركب $(\text{Hg}-1223)$ ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) عند الضغط المرتفع. [98،97]

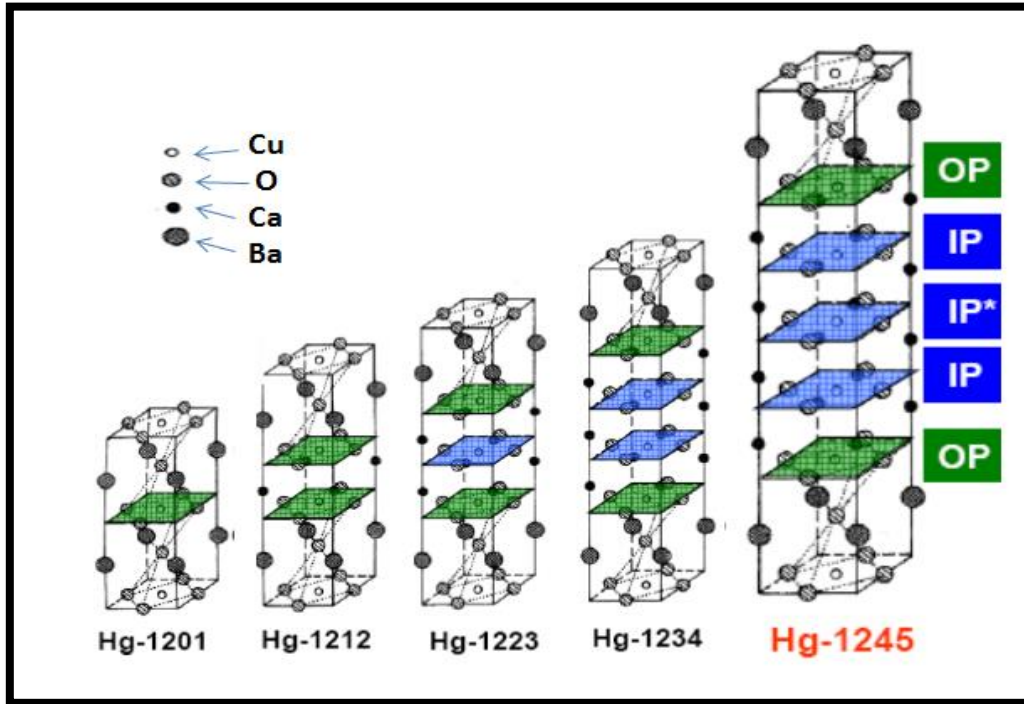
يتكون النظام السيراميكي فائق التوصيل (HBCCO) من (اوksيد الزئبق، اوksيد الباريوم، اوksيد الكالسيوم و اوksيد النحاس) ، حيث هناك ثلاثة من الانظمة المهمة للمواد فائقة التوصيل ذات أساس الزئبق، حيث ان العضو الاول من عائلة هذا النظام هو عندما ($n=1$) والمركب هو ($\text{Hg}-1201$)، وان درجة الحرارة الحرجة تساوي ($T_c=94^\circ\text{K}$)، اما العضو الثاني في هذه العائلة فهو عندما يكون ($n=2$) والمركب هو ($\text{Hg}-1212$) والذي يمتلك ($T_c=127^\circ\text{K}$)، وان العضو الثالث في هذا النظام هو ($\text{Hg}-1223$) والذي فيه ($n=3$) درجة الحرارة الحرجة تساوي ($T_c=136^\circ\text{K}$). كما تملك جميع الاطوار للمركب الفائق نظاماً

متبلوراً ذا تركيب رباعي (tetragonal) وطبقات perovskite. [99]

تحتوي أكاسيد النحاس المعقدة ذات اساس الزئبق (cuprates)، على تراكيب بلورية متعددة

الطبقات، حيث توجد أربعة أنواع مختلفة من الطبقات، منها طبقات (CuO_2) والتي تختلف في عددها (من 1 إلى n لكل خلية وحدة). يمكن فصل هذه الطبقات (CuO_2) عن بعضها بواسطة طبقات (Ca) ومن الواضح (n-1) تمثل الطبقات لكل خلية وحدة بشكل عام. وفقاً للنظرية الفيزيائية الحالية، تكون طبقات (CuO_2) مسؤولة عن الموصلية الفائقة لهذه المركبات. وإن طبقات (CuO_2) و (Ca) تشكل معاً الكتلة الموصلة أو الكتلة الفعالة (active block)، [100,101] وكما موضحة في الشكل (15-2).

ومن الجدير بالذكر ان هناك طورين آخرين في النظام (HBCCO) وهما الطوران (1234) و(1245) اللذان يتكونان من اربع طبقات وخمس طبقات من اوكسيد النحاس على التوالي، ويمتاز هذان الطوران بان درجة حرارتيهما الحرجة اقل من درجة الحرارة الحرجة للطور (2223)، حيث ان قيمتهما تساوي ($T_c=127^\circ\text{K}$) و ($T_c=110^\circ\text{K}$) على التوالي ، وغالباً ما يستخدم هذان الطوران في الاغشية الرقيقة من خلال طريقة التبخير الحراري، حيث يمكن تحضيره كتركيب صفائحية بلورية نامية وبمستوى سمك وحدة الخلية. [102]



الشكل (15-2): تراكيب بلورية من سلسلة متجانسة من النظام (HBCCO) فائق التوصيل. [103] وفقاً لهذه الصيغة ، توجد عدة مركبات تختلف عن بعضها البعض فقط في عدد طبقات (CuO_2) و (CaO_2) لكل وحدة خلية. كما نلاحظ اختلاف في معلمات الشبكة حيث تقل

ثابت الشبكة a تقابلها زيادة في قيمة c ، حيث نجد ان c تتغير مع تغير الاطوار وحسب العلاقة: [104, 105]

$$c \approx 9.5 + 3.2 (n - 1) \text{ \AA} \dots \dots \dots (32)$$

عندما يكون ($n > 3$) فان طبقتي OP الخارجية(المرتبطة بخمس ذرات اوكسجين) تبقى ثابتة في المركب بينما تزداد طبقات IP الداخلية(المرتبطة بأربع ذرات اوكسجين).[106]

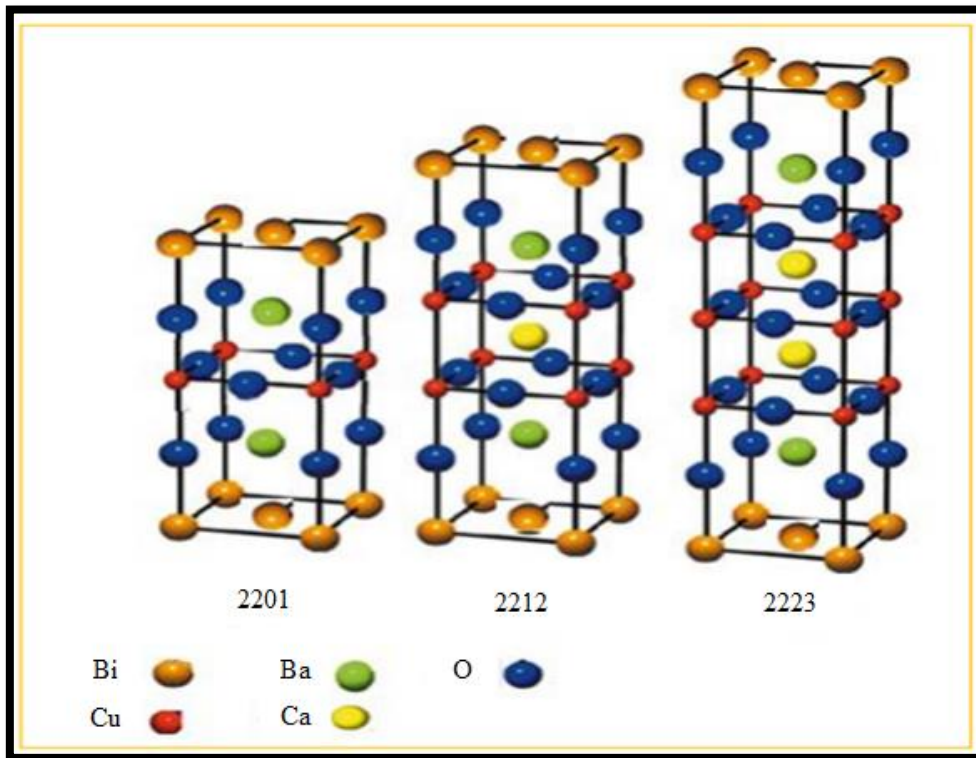
2-8-2 التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (BBCCO)
Crystal Structure Of (BBCCO)

ان النظام السيراميكي فائق التوصيل (BBCCO) الذي يتكون من(اوكسيد البزموث، اوكسيد الباريوم، اوكسيد الكالسيوم و اوكسيد النحاس) يعد نظاماً مهماً من بين الأنظمة فائقة التوصيل (HTSC) والتي تمتلك درجة حرارة انتقال حرجة عالية، يمتلك هذا النظام ثلاثة اطوار مميزة (Bi-2201)،(Bi-2212)،(Bi-2223)، ويعد الطورين الاخيرين الاكثر اهمية حيث ان درجة حرارتيهما الحرجة أعلى من نقطة غليان النتروجين السائل. اكتشفت الموصلات الفائقة ذات اساس البزموث بعد النظام فائق التوصيل ذي اساس اليتريوم وهو ذو فوائد متنوعة اكثر منه.[107,108]

ان الفوائد الرئيسية لهذا النظام هي انه صديق للبيئة اكثر من انظمة الزئبق والثاليوم، وامتلاكه لدرجات حرارة الانتقال الحرجة العالية، والتيار الحرج العالي، ومقاومته للماء، ووفرة العناصر ونقاوتها التي يعمل منها الموصل الفائق، وتحمله للمجالات المغناطيسية العالية اكثر من بقية الأنظمة وكذلك استعمال تقنيات النمو البلوري القياسية لتحضيرها. وبالرغم من امتلاكها كل هذه الفوائد الا ان الحصول على عوامل وظروف النمو المثلى تبقى مهمة صعبة ولم يتم تحقيقها لحد الان. ان الصيغة العامة للنظام ذي اساس البزموث هي $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6})$ حيث ان (n) هو عدد صحيح موجب ($n=0,1,2,3$) والشكل (2-16) يبين التركيب البلوري لأطوار النظام الثلاثة. وفي هذا النظام هناك مجاميع من طبقات (CuO_2) ، وكل مجموعة مفصولة بوساطة ذرة (Ca) من دون اوكسجين، ان طبقات (CuO_2) ترتبط سوياً بوساطة طبقات متخللة وفاصلة من (BiO) و (BaO) . ومن الجدير بالذكر ان العضو الاول من عائلة هذا النظام هو عندما ($n=0$) والمركب

هو (2201)، ويمتاز هذا المركب بأنه يمتلك تنسيقاً ثماني السطوح من (Cu) ويمتلك $(T_c=20^\circ\text{K})$. أما العضو الثاني في هذه العائلة فهو عندما يكون $(n=1)$ والمركب هو (2212) والذي يمتلك $(T_c=90^\circ\text{K})$ مع طبقة واحدة من (Ca). هنالك طبقتان من (CuO_2) مفصولة الواحدة عن الأخرى بواسطة طبقة (Ca). ان المسافة بين (CuO) الى (Ca) هي (1.66Å) . [64] ان العضو الثالث في هذا النظام هو (2223) والذي فيه $(n=2)$ حيث يمتلك ثلاث طبقات من (CuO_2) مفصولة عن بعضها البعض بواسطة مستويات (Ca) والتي تمتلك $(T_c=110^\circ\text{K})$. [109,110,111].

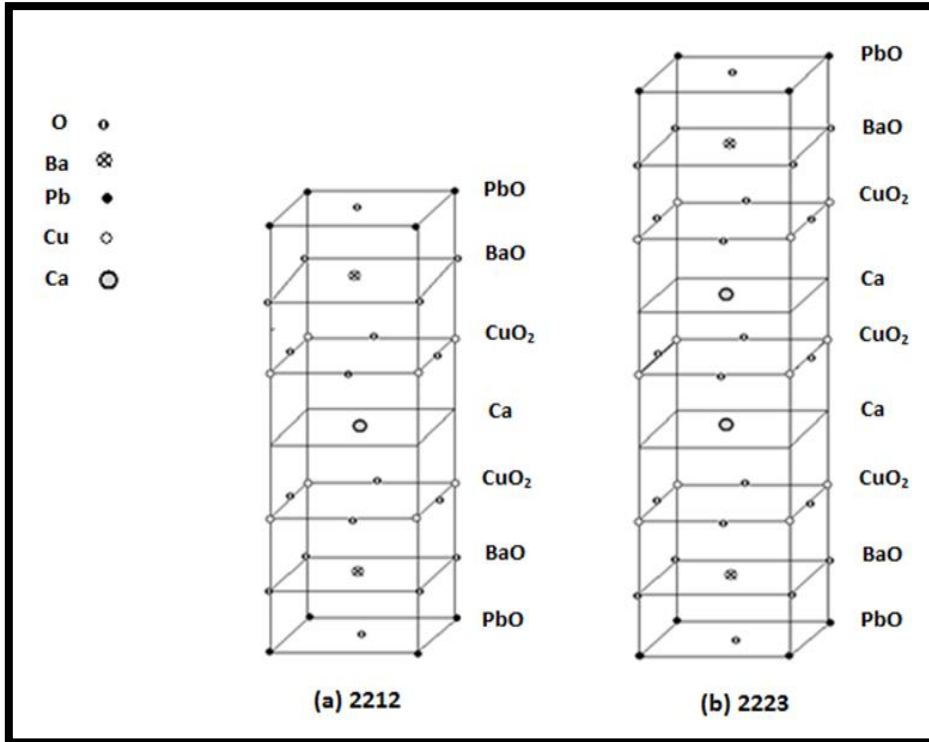
ان الاطوار (2201,2212) تعتمد بصورة كبيرة على محتوى الاوكسجين، بينما يكون الطور (2223) ضعيف الاعتماد على محتوى الاوكسجين. [112] ومن الجدير بالذكر ان هناك طوراً اخر في النظام (BBCCO) وهو الطور (2234) الذي يتكون من اربع طبقات من النحاس، ولكن يمتاز هذا الطور بان درجة حرارته الحرجة اقل من درجة الحرارة الحرجة للطور (2223)، حيث ان قيمتها تساوي $(T_c=90^\circ\text{K})$ ، وغالباً ما يستخدم هذا الطور في الاغشية الرقيقة والتي يتم تحضيرها بواسطة طريقة التبخير الحراري، حيث يمكن تحضيره فقط كتراكيب صفائحية بلورية نامية وبمستوى سمك وحدة الخلية. [113].



الشكل (16-2) التركيب البلوري لأطوار النظام فائق التوصيل (BBCCO) [114].

2-8-3 التركيب البلوري للنظام فانق التوصيل (PBCCO)
Crystal Structure Of (PBCCO)

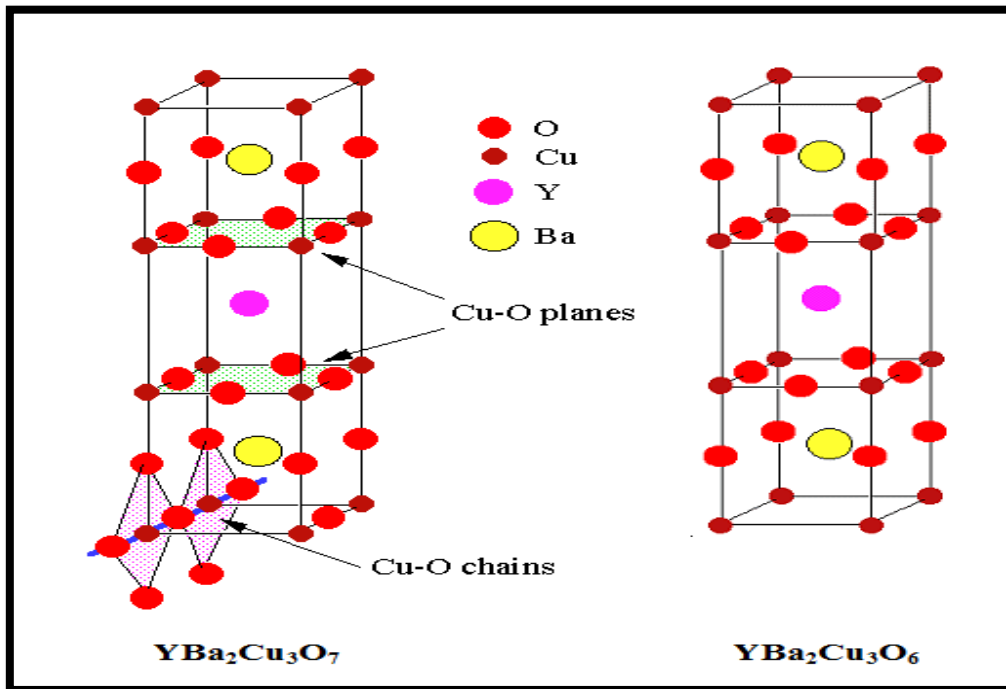
توصف مركبات الرصاص بالصيغة $Pb_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ حيث ان $n=2,3$ ، وقد شخصت من قبل العالمين (Yamauchi و Tamura) بوجود طورين من منظومة البروفسكايت ($Pb-2212$) $Pb_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$ و ($Pb-2223$) $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ، حيث ان البنية البلورية لهذه المركبات تحتوي من وحدة الخلية على حد طبقتين او ثلاث طبقات من (CuO) على التوالي مفصولة بطبقة من (CaO). [115,116] كما نلاحظ في الشكل (2-17). ويمكن الإشارة هنا إلى إن تركيب وحدة الخلية للمركب (2223) ذات نوع (Orthorhombic) يشبه بقفص كبير (مرتب) وينقسم إلى ثمانية (أفصاص) أقسام صغيرة مرصوفة فوق بعضهما البعض، وتوجد على الأركان الثمانية ذرات (Pb) وتشارك مع ذرات الأوكسجين مكونة طبقات (PbO) المزدوجة، اما باقي ذرات النحاس والباريوم والكالسيوم فتتوزع في المركب (Pb-2223) بالشكل الاتي إذ ان المركب يتكون من ثلاث طبقات من الاكاسيد النحاس وذرة الكالسيوم توجد بين كل طبقتين من الطبقات الثلاث لأكاسيد النحاس وذرات الباريوم وتقع على مراكز طبقات (PbO)، (CuO) من الأعلى إلى الأسفل. [117].



الشكل (2-17) البنية البلورية لاطوار PBCCO المختلفة (a) 2212 ، (b) 2223 [117].

2-8-4 التركيب البلوري للنظام فائق التوصيل (YBCO) Crystal Structure Of (YBCO)

في اوائل عام 1987 تم الاعلان عن المركب (Y-Ba-Cu-O) والتي فاقت درجة حرارته الانتقالية درجة الغليان لغاز النيتروجين والبالغة (77°K)، حيث بلغت درجة حرارة تحوله نحو (90°K) [12,13]. كما اصبح اساساً لمركبات عديدة تلتها حيث تنبه الباحثون الى دراسة ذلك الجيل الجديد من المركبات بأمل الحصول على مركبات تتحول الى موصلات فائقة عند درجة حرارة الغرفة. يتكون النظام السيراميكي فائق التوصيل (YBCO) من (اوksيد الايتيريوم ، اوksيد الباريوم و اوksيد النحاس)، حيث يتميز التركيب البلوري ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) (Y123) بترتيب مستويات وسلاسل (CuO) [118]، حيث يتناسب مع تصنيف HTSC العام كتعديل من Cu-1212 حيث يتم استبدال Ca تماماً بـ Y، وهذا البديل يقدم اضافة شحنة سالبة في طبقات CuO_2 بسبب ارتفاع التكافؤ في $\text{Y}(+3)$ مقارنة مع $\text{Ca}(+2)$. [119] كما يكون تسلسل التراص لطبقات (YBCO) على طول المحور c للبلورة ($\text{BaO-CuO}_2\text{-Y-CuO}_2\text{-BaO}$)، وطبقات بنية perovskite لـ (YBCO) تكون منفصلة بوساطة CuO_2 مع ذرات الايتيريوم بين مستويات (CuO)، وتختفي الموصلية الفائقة عندما ينخفض الأوكسجين عن 6.3 [120]، كما في الشكل (2-18): [122,121]



الشكل (2-18): تراكيب بلورية من سلسلة متجانسة من الموصلات الفائقة (YBCO). [122,121]

2-9 نظريات الموصلات الفائقة ذات درجات حرارة الانتقال العالية Theory Of High Temperature Superconductor

ان الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية (HTSC) والتي تعتمد بصورة مباشرة على وجود أكسيد النحاس (Cuprates) أصبحت واحدة من اهم المواد دراسة في فيزياء الحالة الصلبة. [123] ففي بحوث الفيزياء الاكثر قبولاً للمواد فائقة التوصيل (Cuprates) يوجد نوعان من وجهات النظر حول آلية (HTSC)، احداها تعتقد بان الاثرات المغناطيسية تؤدي دوراً اساسياً في آلية الازدواج المجهرية بسبب نمط الرنين المغناطيسي [124] ، بينما الاخرى تفترض بان اهتزازات الشبكة تؤدي دوراً مهماً في آلية الازدواج المجهرية بسبب تأثير النظير في المواد فائقة التوصيل والملاحظات التجريبية على المستوى الذري.

2-9-1-1 نظرية آليات الازدواج في (HTSC). Mechanisms Of Pairing For.

هناك العديد من النماذج والآليات التي اقترحت لغرض ايضاح مفهوم التوصيلية الفائقة من خلال طبيعة آليات الازدواج لحاملات الشحنة، ومن بين هذه النماذج التي تناولت مفهوم التوصيلية الفائقة : انموذج الاكسيتون (Exciton model)، وانموذج البلازمون (Plasmon Model)، انموذج الماكنون (Magnon Model)، وانموذج ثنائي الموجات المنفردة (Bisoliton Model)، وانموذج ثنائي القطب (Bipolaronic Model)، وانموذج اواصر التكافؤ الرنينية (Model of resonant valance bonds)، والانموذج اللاتوافقي (Anharmonic Model)، وانموذج الازدواج الموقعي (Model of local pairs)، وان تصنيف آليات الازدواج للموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية (HTSC) يوضح النمط الفيزيائي المتنوع للموصلات الفائقة (HTSC). [125]

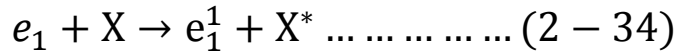
2-9-1-1-1 الآليات النوعية للازدواج في التوصيلية الفائقة (Specific Mechanisms of Pairing in Superconductivity)

هنالك الكثير من النماذج والانماط المتعددة التي تتفق مع الالية الاعتيادية لـ (BCS) والمستندة على تفاعل (الكترن - فونون) والتي سوف تكون فيها وجهتنا بالاتجاه المغناطيسي

والمتمثلة بنماذج الاكسيتون، والبلازمون وانموذج ثنائي القطب. وكل هذه النماذج والانماط طبقت مفهوم الازدواج مع التشكيل المتبوع (بتكاثف-بوز) (Bose-Condensate) التي تحدث عند درجات حرارة حرجة معينة وبغض النظر عن اسباب الجاذبية. قدمت نظرية (BCS) صيغة رياضية لقيمة درجة الحرارة الحرجة (T_c) في حالة تفاعل (الكترن- فونون) الضعيف هي: [125]

$$T_c = 1.14\theta_D e^{-\left(\frac{1}{N_0V}\right)} \dots \dots \dots (2 - 33)$$

حيث ان ($\theta_D = \hbar\Omega_D/k_B$)، وان ($\hbar\Omega_D$) هي طاقة ديبياي، و N_0 هي كثافة الحالات لمستوى فيرمي و V هو جهد الازدواج التجاذبي بين الألكترونات. ان القيمة القصوى لدرجة الحرارة الحرجة المعطاة بواسطة نظرية (BCS) هي (40K). لذلك نشأ السؤال حول آليات اخرى للازدواج (حيث ان التفاعل بين الألكترونات هو توافر تام)، بمعنى اخر نحن نحتاج الى احد انظمة النقل (Transfer System) في المعادن التي تكون متميزة من نظام الفونون. ان المخطط العام لتفاعل الالكترن يتم بواسطة نظام الانتقال (X) وكالاتي: [126].



حيث ان e_1 هو اي الكترن زخمه p_1 ، X هو الحالة الارضية، و X^* هو الحالة المثارة لنظام الانتقال، وان الناتج من هذا التفاعل هو عودة النظام الى الحالة الابتدائية وان الألكترونات تعمل تبادلا في الزخم. من الملاحظ انه في مثل هكذا تفاعل سيؤدي الى حالة من التجاذب وان درجة الحرارة الحرجة T_c ممكن ان تعطى بالصيغة الاتية:

$$T_c \cong \Delta E e^{-\frac{1}{\lambda}} \dots \dots \dots (2 - 36)$$

حيث ان ΔE هي فرق الطاقة بين X^* ، X ، و λ تعتمد على تفاعل الألكترونات مع النظام X .

2-9-1-2 آلية الازدواج المغناطيسية Magnetic Mechanism of Pairing

درست آليات الازدواج المغناطيسية في الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية (HTSC) من قبل العديد من الباحثين، حيث استعملت هذه الدراسات الى فرضية تعزى عملية الازدواج الى حالة التبادل الحاصلة بواسطة الاكسيتونات والماكنونات (Excitations&Magnons)، اي ان نظام النقل هنا هو مجموعة من البروم المغناطيسية

التي تحدث في المعدن. ان الماكنون (شبه جسيم) يرادف كميّاً موجة البرم للحالة المثارة في نظام مرتب مغناطيسياً. وعلى اعتبار ان التفاعل بين الكترونات التوصيل سببهُ التبادل بين الفونونات الصوتية والتفاعل المتعلق بالتبادل بوساطة موجات البرم(الماكنون)، فقد لوحظ ان التوصيلية الفائقة والفيرومغناطيسية ممكن ان تتواجدا في المنطقة المكانية نفسها. وعند تراكيز منخفضة بما فيه الكفاية من مكونات الفيرومغناطيسية فإن اي زيادة في تركيزها يؤدي الى زيادة درجة الحرارة الحرجة في حالة الازدواج. وضمن آلية الفونون فان الازدواج يحصل في الحالة المفردة، ثم ان اي زيادة تطراً في تركيز مكونات الفيرومغناطيسية ينتج عنه نقصان في درجة الحرارة الحرجة. ان نموذج اندرسن (Anderson Model) مستند لمفهوم الانتظام المغناطيسي والمسمى بانموذج أواصر التكافؤ الرنينية (RVB) (Resonance Valance Bond) حيث يتضمن ارتباط الحاملات كازواج بالبرم المعوض والمسمى بالبرومات (Spinons). وفي عمليات التطعيم في مركبات (HTSC) فمن الممكن ان تنشأ الفجوات التي يمكن ان تشكل تعقيدات في برمها. ان التوصيلية الفائقة موضحة بوساطة ازدواج الفجوات أي انها تتم بوساطة خلق بوزونات عديمة البرم ذات شحنة مضاعفة، حيث يعزى ازدواج الحاملات في نموذج (RVB) الى التبادل بوساطة الماكنونات عند درجات الحرارة المنخفضة، لذلك فان صيغ ازدواج الهولونات (الفجوات) الفائقة التوصيل تكون محكمة. لقد جذب موديل (RVB) انتباه الباحثين لدراسة المواد ضديدة الفيرومغناطيسية (Antiferromagnetism) في الموصلات الفائقة علماً ان (Spinons) و (holons) لم تميزا بصورة تجريبية. [125,127]

2-9-1-3 آلية الاكسيتون للازدواج Exciton Mechanisms of Pairing

طبقاً لمبدأ نظام النقل في الموصلات الفائقة، فاننا يجب ان ندرك بان لا نتقيد بتفاعل (الكترون - فونون)، لأن بعض التفاعلات ممكن ان تكون مناسبة لتضمن عملية الازدواج للكترونات. ومن هنا فمن الممكن لآليات التوصيلية الفائقة ان تتجه نحو تفاعل الألكترونات المقيدة مع الكترونات التوصيل. ان نموذج الاكسيتون الاول هو الازدواج الذي يعزى الى اثاره الكترون [125] ، والذي اقترحه لتل (Little) للموصلات فائقة التوصيل العضوية ومن قبل كينزبيرك وكيرزهينتر (Ginzburg&Kirzhnitz) للنظام الطبقي. ولبناء

هذا الانموذج كان من الضروري فيه افتراض وجود مجموعتين من الألكترونات، واحدة منها تتعلق بحزمة التوصيل، حيث يحدث الازدواج فائق التوصيل بسبب التبادل بوساطة الاكسيتونات التي تثار في المجموعة الثانية (غالباً ما تكون الكترونات موقعية). ان مثل هذا التوزيع لحالات الالكترون محتملة جداً نظراً للعديد من مميزات الحزمة لطيف الالكترون والتركيب الطبقي وخصائص اخرى للالكترون الفرعي في الموصلات الفائقة (HTSC). وهذا يشكل اساساً في تطوير آليات الاكسيتون. لقد حفزت البحوث في التوصيلية الفائقة في المواد العضوية لدرجة مميزة بوساطة فكرة بسيطة حول امكانية حدوث التوصيلية الفائقة في (HTSC) بسبب آلية الاثارة لازدواج كوبر للألكترونات على طول سلاسل التوصيل الطويلة للبوليمر والتي تحتوي على فروع جزيئية جانبية مستقطبة، حيث ان الكتلة (M) تكون صغيرة لمثل هذه الاثارات للاكسيتون، حيث يتوقع ملاحظتها في القيم العليا لدرجات الحرارة الحرجة $(T_c \sim M^{-1/2})$. [128]

ولكن لم يحقق هذا النموذج عملياً، اذ لاتستطيع ضمان ارتباط الألكترونات كازواج عند اثارات الاكسيتونات بين الجزيئات ذات الطاقة العالية، وفي الوقت الحاضر حضرت العديد من الموصلات الفائقة العضوية ذات البعد شبه الاحادي مع موصلات معدنية والذين عبروا حالة فائقية التوصيل عند $(T=10K)$ ، حيث انها تشمل بلورات تشبه الموصلات الفائقة العضوية، وكقاعدة، فان حزم من الجزيئات المستوية تتجمع بشكل شبه متعرج لتشكيل السلاسل، وان التداخل الجيد لدوال موجة الالكترون للجزيئات المجاورة كتجمعات متكدسة يضمن التوصيل المعدني على طول السلسلة، علماً ان تداخل دوال موجة الالكترون للسلاسل المجاورة يعد امراً صغيراً، وهذا يؤدي الى ميزة شبه احادية البعد لطيف الالكترون وتباين قوي في الخواص الألكترونية للبلورة، ولحد الان لاتوجد براهين تجريبية لتوضيح آلية الاكسيتون وان مثل هذه الأنظمة ممكنة.

2-9-1-4 آلية البلازمون للازدواج (Plasmon Mechanism Of Pairing)

توضح هذه الآلية التوصيلية الفائقة (HTSC) المستندة على أساس ان فكرة الازدواج هي نتيجة للتبادل بوساطة كمات موجات البلازما الطولية (البلازمون) (Plasmon)، وان موجات البلازما الطولية تتشكل في المواد الصلبة في منطقة الترددات وذلك عندما تكون النفاذية

العزلية الكهربائية للوسط التي تساوي صفراً. حيث ان خاصية التردد لموجات البلازما في البلورة ثلاثية الابعاد تعرف بوساطة الصيغة الآتية: [125]

$$\tilde{\omega}_p = \frac{4\pi e^2 N}{m} \dots \dots \dots (2 - 37)$$

حيث N هي تركيز الألكترونات، و e هي شحنة الالكترن، و m هي كتلة الالكترن. وعند كثافة الكترن ($N \approx (1-3) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) وتردد البلازما ($\tilde{\omega} \approx (1015-1016)$)، يفترض بان التبادل بوساطة البلازمونات بدلاً من الفونونات سيؤدي الى زيادة في العامل قبل الاسي في الصيغة المستنتجة من نظرية (BCS) وهي:

$$T_c = \theta e^{\left(\frac{1}{\lambda - m^*}\right)} \dots \dots \dots (2 - 38)$$

حيث ($\theta = \hbar \tilde{\omega}_p / k_B$)، ان مثل هذه الزيادة لاتسبب اي نمو في (T_c)، لان البلازمونات عند التردد ($\tilde{\omega}_p$) والذي هو قريب من التردد للالكترونات (E_F / \hbar)، لاتستطيع ان تسبب الازدواج فائق التوصيل وادوارها تعد مهمة فقط للخواص العزلية للبلورة.

**2-9-1-5 آلية ثنائي القطب في التوصيلية الفائقة
(Bipolaronic Mechanism Of Supercovductivity)**

تعد آلية ثنائي القطب واحدة من المحاولات لتوضيح ظاهرة التوصيلية الفائقة للموصلات ذات درجات الحرارة العالية (HTSC) والتي تسمى نظرية ثنائي القطب (Bipolaronic Theory). ثنائيات القطب هي عبارة عن جسيمات بوز والتي تشبه ازواج كوبر الاعتيادية، وتنتج التوصيلية الفائقة من وجهة نظرية ثنائيات القطب عن السيولة الفائقة لتكاثف البوزونات في ثنائي القطب، وان الافكار للاقطاب المنفردة والثنائية استعملت من قبل العالمين (Aleksandrov & Ranninger) لتوضيح التوصيلية الفائقة في المواد عالية درجات الحرارة (HTSC) هي ان فكرة القطبية تستند الى فرضية ان آلية التموضع للألكترون في البلورة الأيونية سببه هو تفاعله مع الاهتزازات البصرية الطولية تحت الاستقطاب الموضعي والذي سببه الألكترون بنفسه. [129,130]. وهنا يكون الألكترون محصوراً في الاستقطاب الموضعي المحتث من قبل جدار الجهد والذي يحفظه في مجاله المحدد، لقد طورت بشكل دقيق من قبل (Pekar) الفكرة في آلية تموضع الألكترونات في البلورات الايونية. حيث ان كفاءة التفاعل لاي الكترن هو ذو الكتلة (m) والشحنة (e) مع موجات الاهتزازات الطولية

ويتردد (w) في وسط ما هو مميز بوساطة عامل عديم الابعاد (من دون وحدات) هو:

$$g = \frac{e^2}{\epsilon} \sqrt{\frac{m}{2w\hbar^2}} \dots \dots \dots (2 - 39)$$

حيث ϵ هو ثابت العزل الكهربائي (نفاذية الوسط العازل)، ويكون التفاعل صغيراً اذا كانت ($g < 1$)، بسبب التردد (w) الكبير وتشوه المجال السريع للنظام، لذلك فانه يمتلك الوقت الكافي لتتبع حركة الالكترون. ويرافق هذا الحقل حركة من الألكترونات في حيز يشكل غيمة ضعيفة من الفونونات. ان طاقة تفاعل المجال والالكترون تتناسب مع الدرجة الاولى من (g). وفي نظرية (BCS) فأن التفاعل مع الفونونات الصوتية يسبب حدوث ازدواج الالكترونات التوصيل وهي مميزة بثابت التفاعل عديم الابعاد:

$$\lambda = VN(E_F) \dots \dots \dots (2 - 40)$$

حيث $N(E_F)$ هي كثافة حالات الطاقة للالكترون على سطح فيرمي. والكمية (V) تتناسب عكسياً مع معامل المرونة للبلورة. وفي انموذج ثنائي القطب، نمتلك العامل كهذه الصيغة:

$$\lambda^* = \frac{2\lambda^2 \hbar w z - V_c}{D} \dots \dots \dots (2 - 41)$$

حيث ان Z عدد الجوار الاقرب، D هو عرض حزمة التوصيل للجسيمات شبه الحرة، ثنائي القطب يشبه زوج كوبر وهو يمتلك شحنة ($2e$)، وان الكتلة الفعالة تحدد بوساطة العلاقة:

$$m^* = m \frac{\Delta}{D} e^{(\lambda^2)} \dots \dots \dots (2 - 42)$$

ان الكتلة الفعالة m^* ممكن ان تكون عالية جداً وممكن ان تتجاوز كتلة الجسيم شبه الحر في حزمة التوصيل بعدة مراتب، ولحساب درجة الحرارة الفائقة التوصيل طبقاً الى تكثيف بوز، فأن اغلب الباحثين يطبقون لغاز بوز المثالي الصيغة الاتية:

$$K_B T_c = \frac{3.31 \hbar^2 N^{2/3}}{m^*} \dots \dots \dots (2 - 43)$$

عند ($m^* = 100$ & $N = 10^{21} \text{cm}^{-3}$)، ومن المعادلة الاخيرة نحصل على $T_c \sim 28\text{K}$.

2-9-2 تفاعلات الشبكة - الالكترون (Electron-Lattice Interactions)

يعتقد وبشكل كبير ان نظرية (BCS) الكلاسيكية في التوصيلية الفائقة لا تستطيع توضيح آليات (HTSC) ووصف تأثيراتها، وللموصلات الفائقة التقليدية، فان طيف التنفق (Tunneling)، اسس بان عملية الازدواج هي عملية وسطية تحدث بوساطة انماط

البوزونات (الفونونات)، حيث ان ذروة المشتقة الثانية لتيار التنفق (d^2I/d^2V) تقابل كل نمط فونون. وللموصلات الفائقة (HTSC) فانه لا يوجد بوزون مميز يتوسط الازدواج الالكتروني، والتفسير الوحيد الذي يستطيع تشكيل ازدواج الالكترون ويرتبط بتفاعل (الكترون - بوزون) هو عدم التجانس عند المدى الذري. وفي عام (2001)، قام فريق من الفيزيائيين باستعمال مطيافية الانبعاث الضوئي المحلل للزاوية (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) لتحسس تحركية الالكترون والسرعة ومدى الاستطارة لثلاثة انظمة مختلفة من الموصلات الفائقة (Cuprates)، حيث وجدوا انه في كل هذه المواد هناك تغير مفاجئ في طاقة الالكترون من (50-80)meV، والتي لا يمكن ان توضح بوساطة اي من المعالجات المعروفة (ماعداء تلك التي تستند الى الازدواج مع الفونونات المرتبطة بحركة ذرات الاوكسجين)، وهذا يوحي الى ان ازدواج (الكترون - فونون) له تأثير قوي على تحركية الالكترون في (HTSC) ويجب ان تتضمن التوصيلية الفائقة في اي نظرية مجهرية. [129]

2-9-3 نظرية التيارات الدوارة (Circulating Currents Theory)

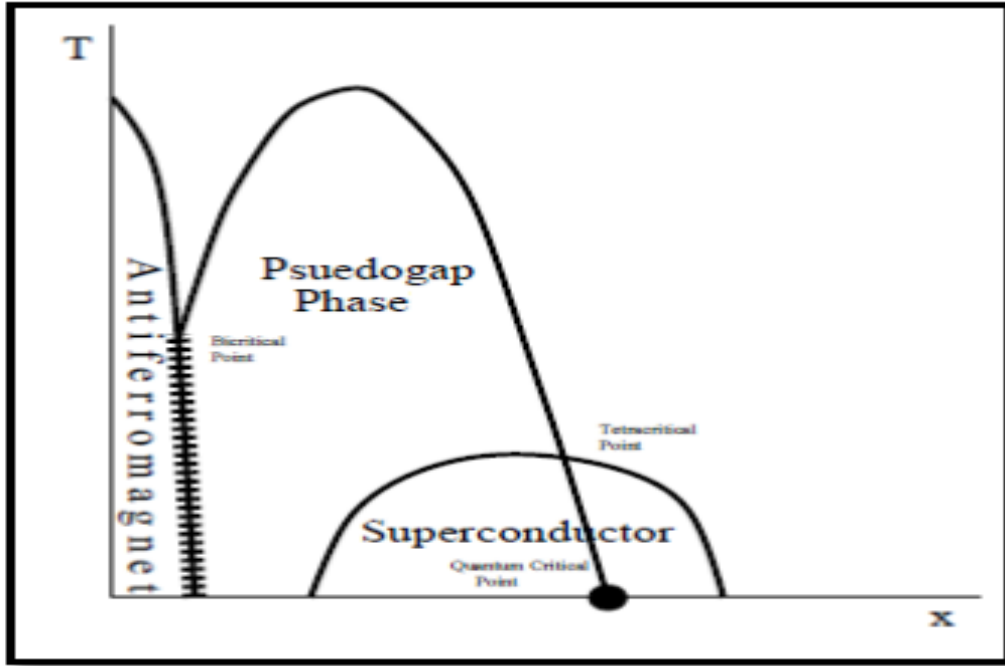
قام (Varma) في عام (1989) بالتسجيل مختبرياً الفكرة الجذرية للتوصيلية الفائقة المرتبطة بحامض الكربوليك - مينا والتي تحدث في مواد معينة بسبب التقلبات الكمية في هذه المواد والتي تزداد بنقصان درجة الحرارة. كما قام بعدها بتوضيح اكثر لطبيعة هذه التقلبات في نظريته للمواد فائقة التوصيل (Cuprates)، وان التوصيلية الفائقة ترتبط مع تشكيل حالة جديدة من المادة والتي يدور بها التيار الكهربائي وبشكل حلقات آنيماً، حيث يدور من ذرات النحاس الى ذرات الاوكسجين ثم يعود الى ذرات النحاس. وقد استنتجت نظريته ان التقلبات الآلية الكمية هي اساساً تقلبات في حلقات التيارات هذه. كما اقترح ان هناك طورين من التيارات الدوارة المحتملة تحافظ على التماثل الانتقالي للشبيكة والذين يقابلون (2 or 4) من حلقات التيار لكل وحدة خلية والمشار لها بالطور الاول (Θ_1) والطور الثاني (Θ_2) على التوالي. [129]

2-9-4 الفجوة الكاذبة (Pseudogap)

تعرف الفجوة الكاذبة (Pseudogap) على انها ميزة الفجوة المجهولة الاصل في الاثارة

الألكترونية الأعلى من درجة الحرارة الحرجة (T_c). [131] حيث تعد واحدة من الميزات التي ظهرت ما بعد نظرية (BCS). وقد لوحظت في دالة الإلكترون الطيفية بالقرب من النقاط التقابلية $(\pi, 0)$ و $(0, \pi)$ عند درجة الحرارة، وبمعنى آخر ان درجة الحرارة الكاذبة هي $(T \gg T^*)$. في نظرية (BCS) للموصلات الفائقة التقليدية، اذ تحدث عملية الفصل بشكل آني مع التوصيلية الفائقة عند درجة حرارة الانتقال الحرجة (T_c)، وقد لوحظت في الموصلات الفائقة (Cuprates) بوساطة عدد من التقنيات التجريبية التي نوقشت حول العلاقة بين الفجوة الكاذبة والتوصيلية الفائقة في (Cuprates). تعد تجارب الرنين النووي المغناطيسي (NMR) اول اكتشاف للحالة الطبيعية للفجوة الكاذبة في النظام المطعم (YBCO) بوساطة قياس نسبة استرخاء برم الشبكة (Spin-Lattice Relaxation Rate) وانتقال نايت (Knight Shift)، ونسبة الى تأثيرية البرم، حيث وجد ان هذين المتغيرين يميلان للنقصان مع درجة الحرارة تحت درجة حرارة مميزة [132] ومنها اقترحت ان هناك بعض المجاميع من البروم تبقى مزدوجة في حالة أعلى من (T_c) ، وكذلك سهولة اختزال التأثيرية المغناطيسية من تقلبات البرم. وبالإستناد على هذا الاكتشاف اقترحت فجوة البرم، وتشكيلها يكون اكثر شبيهاً للانتقال الواسع منه لانتقال الطور الحقيقي. لقد اكدت الفجوة الكاذبة لاحقاً بوساطة تقنيات اخرى استعملت لكشف مسار الشحنة، مثل التوصيلية البصرية والحرارة النوعية الألكترونية. وضمن مسار الشحنة فان الفجوة الكاذبة توصف بوساطة استنزاف كثافة الحالات حول مستوى طاقة فيرمي. كما لوحظت ميزة الفجوة في الحالة الطبيعية في اطياف القياس بوساطة (ARPS) وكذلك (STM) [133]. ولقد تبنيت هاتان التقنيتان بسرعة لدراسة الموصلات الفائقة (Cuprates)، واللذان تزودنا بمعلومات اكثر عن الفجوة الكاذبة.

هناك العديد من الافكار التي تهتم بدراسة معنى الفجوة الكاذبة، التي عرفتها بدقة كظاهرة، والمبينة في الشكل (19-2). وهي المنطقة التي يحدث فيها اختزال عام في كثافة الاثارات للطاقة المنخفضة. ولهذا فهي محددة بخط متقل غامق. ويمكن ايضاً ان تعكس الى حد ما وجود كسر التماثل، وفي هذه الحالة يجب ان تكون محدودة بوساطة حد طوري دقيق ، حيث تجتمع الفجوة الكاذبة على التوالي. [129]



الشكل (19-2). الفجوة الكاذبة في الموصلات الفائقة. [129]

2-9-5 نظرية برم الإلكترون (Electron Spin Theory)

ظهر منهج جديد في عام (2005) للكشف عن أصل العديد من تفاعلات الاجسام في الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية (HTSC) والتي تعتمد على وجود اوكسيد النحاس في تركيبها (Cuprates) والذي اقترح تأثير استبدال الشوائب على تحركات الطاقة الواطئة التي تقابل مغناطيسياً تأثير النظر المستعمل في الموصلات الفائقة الاعتيادية.

حيث قام العلماء بتحضير ثلاث عينات واحدة هي $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta})$ (Bi-2212) نقية والاثنتان تكون احدهما في استبدال الزنك (Zn) والآخرى في استبدال النيكل (Ni)، حيث يتوقع ان الاستبدال مثل هكذا نوع من الشوائب حتى ولو بكميات صغيرة سوف تقوم بعمل تأثير مميز على البيئة المغناطيسية للمستوى (CuO) ولاينتج اي تغير في اهتزاز الشبكة،

كما ان حالات البرم المختلفة لوحظت وبشكل مميز في النحاس. [127,129]

لقد كشفت النتائج ان التغيرات الناجمة عن الشوائب في طاقة الالكترون الذاتية قد شهدت تطابقاً جيداً لتلك التي ظهرت في الاثار المغناطيسية، حيث تشير الى اهمية تقلبات البرم لازدواج الالكترون في (HTSC).

2-10 تطبيقات المواد فائقة التوصيل عالية درجات الحرارة Applications Of Superconducting Materials(HTSC)

تبرز أفضلية استعمال الموصلات مفرطة التوصيل من خلال ما تتميز به من خصائص على غيرها من الموصلات الأخرى. ولذلك كان وما يزال طموح الكثير من الفيزيائيين والمهندسين هو استثمار خصائص الموصلات مفرطة التوصيل في مجالات عديدة ومهمة في الحياة، ومن خلال معرفة الخواص البارزة للموصلات الفائقة يمكن تفسير تطبيقاتها التكنولوجية.

ان الوصول الى المنطقة القريبة من الصفر المطلق ليس سهلاً بل مكلفاً جداً، وان التغلب على العديد من المعوقات في هذا الاتجاه مازال مستمراً. كما ان بناء هذه الاجهزة وتركيبها وصيانتها يتطلب مهارات احترافية عالية جداً وتقنيات متقدمة. ان عملية تشغيل الاجهزة فائقة التوصيل تتطلب عزلها بصورة كاملة عن المحيط الخارجي. وكذلك فان عنصر الهليوم هو عنصر غالي الثمن ويعد من العناصر النادرة، ولهذا يستعمل النتروجين السائل كمبريد اضافي من اجل تقليل الكلفة والخسارة. فمثل هذه العملية والمتمثلة في التبريد المزدوج تجعل الاجراءات اكثر تعقيداً. وان الشدات لهذه المجالات المغناطيسية المتعلقة بهذه الاجهزة ليست كبيرة، بالاضافة الى ذلك ممكن ان تتغير مع الوقت تحت تأثيرات خارجية. ولهذا السبب ولعدة سنوات فان المجالات المغناطيسية حصلت باستعمال المغناط الكهربائي، وتختلف الاسلاك فائقة التوصيل الكهربائي اختلافاً جذرياً عن تلك المستخدمة في التطبيقات الكهربائية الاعتيادية. حيث تستعمل هنا الموصلات الفائقة من النوع الثاني لقدرتها على مقاومة وتحمل المجالات المغناطيسية العالية. ومن الجدير بالذكر ان تدفق التيار الكهربائي في سلك فائق التوصيل يتيح لنا امكانية اطفاء جهاز القدرة، لأن الأسلاك ممكن ان تشكل حلقات والتيار يستمر بالتدفق الى اجل غير محدد طالما ان درجة الحرارة هي تحت درجة حرارة الانتقال الحرجة. كما ان تطبيقات الاغشية الرقيقة من الموصلات الفائقة (HTSC) تتزايد كثيراً لاستعمالها في تصنيع ادوات المايكرويف المتنوعة والمستعملة في الهواتف النقالة و الاتصالات بالاقمار الصناعية. [66,86]

تزداد التطبيقات الحديثة للموصلات الفائقة بازدياد درجة حرارة انتقالها الحرجة. حيث ان الموصلات الفائقة التي تستند على النتروجين السائل تعطي المصانع مرونة اكثر لاستخدام

التوصيلية الفائقة مقارنة بالمستندة على الهليوم السائل. ان الاكتشاف المحتمل للموصلات الفائقة بدرجة حرارة الغرفة سوف تعطي املاً كبيراً لجلب الوسائط الفائقة التوصيل والتي تلبى حاجتنا من الطاقة. [134] ومن الممكن صناعة مغناط فائقة التوصيل اصغر بكثير من المغناط المقاومة، لأن اللفات تحمل تياراً اكبر من دون خسارة طاقة. [135] حيث ان التدعيم بالموصلات الفائقة سوف يولد الكمية نفسها من التيار الكهربائي باستخدام اجهزة اصغر وطاقة اقل. حالما تتولد الكهربائية فانها ستتنتشر خلال الاسلاك فائقة التوصيل. كما ان الطاقة ممكن ان تخزن في الملفات فائقة التوصيل لمدة زمنية اطول من دون فقدان ملحوظ. ان التطبيقات الحالية للموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية تشمل وسائط الحماية المغناطيسية، وانظمة التصوير الطبية، وسائط التداخل الكمي فائق التوصيل (SQUIDs) (Superconducting Quantum Interference Devices)، والمجسات تحت الحمراء، ووسائط معالجة الاشارات المتماثلة والميكرويف. [136,137] من الممكن انتاج رقائق متراسة بشكل اكثر وذلك باستعمال الاغشية الرقيقة فائقة التوصيل والتي تنقل المعلومات بصورة اسرع بعدة مرات. [134]

تكون التطبيقات في التوصيلية الفائقة محددة بدرجة حرارة مقارنة لدرجة حرارة النتروجين السائل (لانعدام وجودها بدرجة حرارة الغرفة). بما ان انظمة التبريد قد تطورت حديثاً بشكل كبير فان تلك التطبيقات سوف تسهم بصورة كبيرة في المجتمع. تستعمل الموصلات الفائقة لصناعة بعض المغناط الكهربائية والتي تشمل الرنين المغناطيسي (MRI) والتي تعد من اقوى المغناط المستخدمة والتي تساعد في خلق المجالات الضرورية لمساعدة الاطباء لرؤية الجسم من دون تداخل جراحي ومن دون تعرض الانسان لخطر الاشعاع. [138]

وتعد احدى التطبيقات المثمرة جداً للموصلات الفائقة هي في نظام تنقية الماء باستعمال تأثير العزل المغناطيسي. وهذا النظام اكثر كفاءة بمائة مرة من انظمة التنقية بالعزل المغناطيسي المتوفرة حالياً. [139] وكذلك تم استعمال الموصلات الفائقة في صناعة الدوائر الرقمية ومرشحات المايكرويف لمحطات الهواتف النقالة. كما تستعمل الموصلات الفائقة لبناء مفارق جوزيفسون والتي هي وحدات البناء في (SQUIDs) (وهو من اكثر مقاييس التمغنط المعروفة حساسية) اعتماداً على طريقة العمل الخاصة، ومن الممكن استعمال ملتقيات جوزيفسون ككاشف فوتون او كخلاط.

كما يستعمل لبناء المحارير وكاشفات الفوتون للمسعر الدقيق عالي التبريد عند تغيير المقاومة الكبير عند الانتقال من الحالة الطبيعية الى الحالة الفائقة التوصيل. ولقد نشأت اسواق مبكرة عندما تغلبت فائدة الكفاءة، والنوعية، والحجم والوزن للوسائط المعتمدة على الموصلات الفائقة ذات درجات الحرارة العالية على الكلفة الاضافية. وكذلك تتضمن التطبيقات المستقبلية محولات عالية الاداء، مثل اجهزة خزن الطاقة، ونقل طاقة كهربائية، والمحركات الكهربائية واجهزة الطفو المغناطيسية. على اي حال فان التوصيلية الفائقة تكون حساسة لتحريك المجالات المغناطيسية، كذلك التطبيقات التي تستعمل التيار المتناوب كالمحولات سوف تكون اكثر صعوبة للتطور من تلك التي تعتمد على التيار المباشر. [140] ومن المعروف ان (HTSC) هي مواد هشة ولهذا فان هناك صعوبات تقنية لانتاج اسلاك، واشرطة وملفات لاستعمال هذه المواد. على كل حال، تشير البحوث والدراسات في هذا المجال الى استحصال حلول عديدة بحيث ستغدو اجهزة الموصلات الفائقة (HTSC) ووسائطها متوفرة تجارياً في المستقبل القريب، وان استعمال الاسلاك فائقة التوصيل في خطوط نقل الطاقة ذات الفولتية العالية هي احدى التطبيقات المهمة للموصلات الفائقة عالية درجة الحرارة. يعتمد اداء اسلاك (HTSC) على نوعية الاشرطة حيث يجب ان تكون الاشرطة المستعملة في اسلاك نقل الطاقة طويلة وتكفي لمحتوى السلك المطلوب انشائه. ومن اهم الاستخدامات والتطبيقات لظاهرة التوصيل الفائقة هي:

1- الاسلاك الناقلة التي تحمل الكهرباء من محطات التوليد الى المحطات الفرعية، وبما انه لا توجد مقاومة كهربائية للتيار الكهربائي، لذلك لا يوجد ضياع او خسارة بالطاقة. حيث ان هذه الاسلاك تكون نواقل حامية للكهربائية من الضياع عندما تستعمل معاً وتكون على هيئة اسلاك متعددة الشعيرات وقوية ومرنة ومتينة وقادرة على حمل تيار كهربائي اكبر بمقدار (3-5) مرات اكثر من تلك المصنوعة من النحاس. [141]

2- المولدات المصنوعة من اسلاك فائقة التوصيل تكون اكثر كفاءة من المولدات المصنوعة من اسلاك النحاس، وفي الحقيقة هناك مولدات ذات كفاءة (99%) وحجمها نحو نصف حجم المولدات التقليدية. وهذه تجعلها تحديات مريحة جداً لاستعمالات القدرة. [142]

- 3- الطفو المغناطيسي حيث يكون فيه أداء الموصلات الفائقة جيداً جداً. ان المركبات الناقلة مثل القطارات يمكن ان تصنع للطفو فوق مغناط فائقة التوصيل قوية، ويفسر عملياً بإزالة الاحتكاك بين القطار والسكك. ليس فقط الكهرومغناطيسية التقليدية تخسر الكثير من الطاقة الكهربائية مثل الحرارة، حيث تكون اكثر بكثير من المغناط فائقة التوصيل. [143]
- 4- في الصناعة الألكترونية، هناك مرشحات عالية الأداء تُبنى الآن من سلكِ فائق التوصيل له مقاومة كهربائية قريبة من الصفر حتى في التذبذبات العالية، وهناك المزيد من مراحل تطور المرشحات للوصول الى امكانية استخدامها في الترددات المرغوبة. أي تمرير الترددات المرغوبة وغلق الترددات غير المرغوبة في تطبيقات الترددات الراديوية عالية الازدحام (Radio Frequency (RF)) كما في أنظمة الهواتف الخلوية.
- 5- ومن بين التقنيات الناشئة وذات زخم استقراري جيد هي الجيروسكوب (Gyroscope)، بالنسبة للأقمار الصناعية التي تدور حول الأرض والتي تستخدم خصائص تدفق الموصلات الفائقة لإزالة الاحتكاك إلى ما يقرب من الصفر، كذلك يجري تطوير أجهزة الكشف بالأشعة السينية (X-Ray detectors) فائقة التوصيل، نظراً لقدرتها الكامنة على الكشف عن كمية ضعيفة للغاية من الطاقة، وطور العلماء كاميرا تسمى (S-Camera) وهي كاميرا بصرية ذات حساسية عالية، ومن الممكن ان تؤدي الموصلات الفائقة دوراً مهماً في اتصالات الانترنت قريباً. [144,145]

الفصل الثالث

الجانِب العملي

Experimental Part

3-1 المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل طرائق تحضير المركبات $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$ ، $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، بالإضافة الى $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ بثلاث طرائق مختلفة هي (تفاعل الحالة الصلبة SSR والوصول جل SG والترسيب بنبضات الليزر PLD). وكذلك يتضمن هذا الفصل فحوصات وقياسات مهمة شملت كل من التركيب البلوري باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، وكذلك فحوصات المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة الحرجة، وفحص الصورة المجهرية للعينات وبتكبير عال جداً من خلال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، إضافة الى استخدام طريقة التسخين لتحديد نسبة الاوكسجين في كل عينة. واخيراً فحوصات الخواص العزلية والتي شملت (ثابت العزل الحقيقي ϵ' ، وثابت العزل الخيالي ϵ'' ، وظل الفقد العزلي $(\tan\delta)$ ، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة $(\sigma_{a.c})$).

وقد تم تقسيم العمل في هذا البحث الى ثلاث مراحل هي:-

1. تهيئة المواد الأولية.
2. تحضير العينات.
3. اجراء الفحوصات والقياسات.

3-2 تهيئة المواد الاولية

تمت تهيئة المواد بحسب طريقة التحضير اما على شكل أكاسيد نقية (لتحضير العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة SSR وطريقة الترسيب بالليزر النبضي PLD) ، او على شكل نترات نقية (لتحضير العينات بطريقة الوصول جل SG)، وبحسب الانظمة فائقة التوصيل . وبسبب عدم توفر نترات الايتيريوم تم الاستعاضة عنه بأوكسيد الايتيريوم، وتم اجراء المحاولات التجريبية عليه من خلال اذابته بحامض النترريك المخفف، وبالنتيجة تم تهيئة جميع المواد على هيئة نترات نقية او اكاسيد بحسب طريقة التحضير.

3-3 تحضير العينات

تم تحضير جميع العينات بعدة مراحل وتمت بثلاث طرائق مختلفة وهي:

3-3-1 طريقة تفاعل الحالة الصلبة (SSR) Solid State Reaction Method

تعد طريقة تفاعل الحالة الصلبة من أقدم وأسهل وأكثر الطرائق شيوعاً وهي فعالة في تحضير كل مواد الفائقة التوصيل، ويتم من خلالها التفاعل المباشر لمزيج المساحيق عند درجة حرارة عالية تتراوح بين $(700-1000)^\circ\text{C}$ وذلك لتجهيز التفاعل بالطاقة وان المادة الناتجة من هذا التفاعل تكون دائماً مستقرة ثرموداينميكياً.

[147،146]

تتضمن هذه الطريقة تهيئة المواد الاولية وتهيئة الخلطات للمواد المتفاعلة وعلى شكل أكاسيد نقية بحسب النظام فائق التوصيل ولجميع المركبات التي تحت الدراسة، كما تم توضيح المعادلات الخاصة بتحضير الانظمة فائقة التوصيل ولجميع المركبات، وكما مبينة في الجدول الاتي (3-1):

الجدول(3-1) المعادلات الخاصة بتحضير الاكاسيد النقية للمركبات التي تحت الدراسة

النظام	الاكاسيد النقية
(HBCCO)	$\text{HgO}+2\text{BaO}+2\text{CaO}+3-x\text{CuO}+x\text{ZnO} \longrightarrow \text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$
(BBCCO)	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{BaO}+2\text{CaO}+3-x\text{CuO}+x\text{ZnO} \longrightarrow \text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$
(PBCCO)	$\text{Pb}_2\text{O}_3+2\text{BaO}+2\text{CaO}+3-x\text{CuO}+x\text{ZnO} \longrightarrow \text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$
(YBCO)	$\text{Y}_2\text{O}_3+2\text{BaO}+3-x\text{CuO}+x\text{ZnO} \longrightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$

وتم من خلال ذلك إجراء الحسابات اللازمة للحصول على نسبة الاوزان الذرية لكل خلطة، وكما مبينة في الجدول الاتي (3-2):

الجدول (2-3) الازان الذرية للأكاسيد المستخدمة

النظام	مسحوق المادة	نسبة الازان الذرية
HBCCO	HgO	$((200.59) + (15.9994))$
	BaO	$2 * ((137.33) + (15.9994))$
	CaO	$2 * ((40.078) + (15.9994))$
	CuO	$2.8 * ((63.546) + (15.9994))$
	ZnO	$0.2 * ((65.39) + (15.9994))$
BBCCO	Bi ₂ O ₃	$2 * (1/2) * ((208.98) * 2 + (15.9994) * 3)$
	BaO	$2 * ((137.33) + (15.9994))$
	CaO	$2 * ((40.078) + (15.9994))$
	CuO	$2.8 * ((63.546) + (15.9994))$
	ZnO	$0.2 * ((65.39) + (15.9994))$
PBCCO	Pb ₂ O ₃	$2 * (1/2) * ((207.2) * 2 + (15.9994) * 3)$
	BaO	$2 * ((137.33) + (15.9994))$
	CaO	$2 * ((40.078) + (15.9994))$
	CuO	$2.8 * ((63.546) + (15.9994))$
	ZnO	$0.2 * ((65.39) + (15.9994))$
YBCO	Y ₂ O ₃	$(1/2) * ((88.906) * 2 + (15.9994) * 3)$
	BaO	$2 * ((137.33) + (15.9994))$
	CuO	$2.8 * ((63.546) + (15.9994))$
	ZnO	$0.2 * ((65.39) + (15.9994))$

حيث تم تجفيف كميات مناسبة من مساحيق الاكاسيد تحت درجة حرارة (120°C) وذلك للتخلص من الرطوبة، ثم تم وزن نسبة كل مسحوق وكلاً على حدة. بعد ان تم تهيئة المواد الاولية وتهيئة الخلطات للمواد المتفاعلة وإجراء الحسابات اللازمة للحصول على نسبة الازان الذرية المناسبة لكل خلطة، ويمكن ان نورد خطوات تحضير النموذج بطريقة تفاعل الحالة الصلبة حسب ما يأتي :

- 1- تجفيف المساحيق والتخلص من الرطوبة من خلال وضعها في بودقة الألومينا وادخالها في فرن لمدة ساعتين وعند درجة حرارة 120°C .
- 2- وزن الكميات المطلوبة لكل مسحوق باستخدام ميزان حساس من نوع (KERN - 4 digit) كل على حدة.
- 3- مزج المساحيق مع بعض بوساطة عمليتي الخلط والطحن وعلى مرحلتين، الأولى باستخدام الهاون اليدوي المصنوع من مادة العقيق (Gate Mortar) ولمدة ساعة كاملة ونقوم خلالها بإضافة الايثانول لضمان تجانس الخليط. اما الثانية فكانت بوساطة خلاط كهربائي دوامي باستخدام كرات من الفولاذ الصلب ولمدة (4hr). وكان الهدف من هذه الآلية هو الحصول على مساحيق دقيقة وكذلك الحصول على افضل حالة من التجانس.
- 4- يجفف المسحوق في الفرن تحت درجة حرارة 250°C لمدة ساعة واحدة.
- 5- تشكيل الخلطات على شكل اقراص اسطوانية، وذلك باستخدام قالب ذي قطر (1.5cm) وبسمك يتراوح بين (0.15cm-0.25cm)، وباستخدام مكبس هيدروليكي وتحت ضغط كبس ($7\text{ton}/\text{cm}^2$) ولمدة دقيقة واحدة. وقد استعمل أسلوب الكبس المحوري من اتجاهين، وذلك لضمان أفضل وأعلى قيمة للكثافة.
- 6- تليد الاقراص في الهواء، تم في هذه المرحلة اجراء عدة تجارب لاختيار الظروف المثلى في الحصول على افضل العينات والتي شملت درجة حرارة التليد وزمن التليد المناسبة للعينات المكبوسة، وقد تم اختيار درجة حرارة التليد (860°C) وزمن التليد (24hr) لنظام (HBCCO)، و (820°C) بزمن (140hr) لنظام (BBCCO) و (860°C) وزمن التليد (48hr) لكل من الانظمة (PBCCO) و (YBCO)، وكلها جرت بمعدل تسخين ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) وتحت الضغط الجوي الاعتيادي، وذلك للحصول على عينات متماسكة ومن اجل ضمان عملية انتشار مثلى بين الذرات، ثم بعد ذلك تم تبريد العينات الى درجة حرارة الغرفة وبمعدل تبريد ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

2-3-3 طريقة الصول - جل :

وهي معالجة كيميائية لمحلول تستخدم لعمل المواد السيراميكية والزجاج لتشكيل أغشية رقيقة والياف ومساحيق. تُستخدم عملية الصول جل تجارياً في العديد من التطبيقات، مثل تشكيل الطلاء على زجاج النافذة. حيث تعطينا هذه العملية تحكماً ممتازاً في نقاء المنتج وتكوينه لسبب أننا نبدأ بمواد نقية. كما إنه يسمح لنا بترسيب الأفلام والطلاء على مجموعة من الأسطح المختلفة، مما يتيح المرونة التي لا توجد في العديد من طرائق الطور البخاري. [149,148]

وتتماز هذه الطريقة بإمكانية الحصول على مواد عالية النقاوة وتراكيب متجانسة ويمكن انتاجها تحت درجات حرارية اقل مما في الطرائق الاخرى. والشرط الاساسي في هذه الطريقة هو ان نختار مذيباً لا يتفاعل مع المكونات. [150]

حضرت المركبات على شكل نترات نقية وكما مبينة في الجدول (3-3) الاتي:

الجدول (3-3) المعادلات الخاصة بتحضير النترات النقية للمركبات التي تحت الدراسة

النظام	النترات النقية
(HBCCO)	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3 - x\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + x\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ $\longrightarrow \text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta} + 11(\text{H}_2\text{O}) + 16(\text{NO}_2)$
(BBCCO)	$2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3 - x\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + x\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ $\longrightarrow \text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta} + 18(\text{H}_2\text{O}) + 24(\text{NO}_2)$
(PBCCO)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3 - x\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + x\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ $\longrightarrow \text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta} + 11(\text{H}_2\text{O}) + 20(\text{NO}_2)$
(YBCO)	$(\text{Y}_2\text{O}_3) + 2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3 - x\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) + x\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ $\longrightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta} + 11(\text{H}_2\text{O}) + 10(\text{NO}_2)$

وتم من خلالها إجراء الحسابات اللازمة للحصول على نسبة الاوزان الذرية لكل خلطة، وكما مبينة في الجدول (3-4) الآتي:

الجدول (3-4) الاوزان الذرية للنترات المستخدمة

النظام	مسحوق المادة	نسبة الاوزان الذرية
HBCCO	Hg(NO ₃) ₂ .2(H ₂ O)	$((200.59)+2*((14.007)+3*(15.9994))+2*(2*(1.0079)+(15.9994)))$
	Ba(NO ₃) ₂	$2*((137.33)+2*((14.007)+3*(15.9994)))$
	Ca(NO ₃) ₂	$2*((40.078)+2*((14.007)+3(15.9994)))$
	Cu(NO ₃) ₂ .2(H ₂ O)	$2.8((63.546)+2*((14.007)+3*(15.9994))+2(2*(1.0079)+(15.9994)))$
	Zn(NO ₃) ₂ .6(H ₂ O)	$0.2*((65.39)+2*(14.007+3*(15.9994))+6*(2*(1.0079)+(15.9994)))$
BBCCO	Bi(NO ₃) ₃ .5(H ₂ O)	$2*((208.98)+3*((14.007)+3*(15.9994))+5*(2*(1.0079)+(15.9994)))$
	Ba(NO ₃) ₂	$2*((137.33)+2*((14.007)+3*(15.9994)))$
	Ca(NO ₃) ₂	$2*((40.078)+2*((14.007)+3(15.9994)))$
	Cu(NO ₃) ₂ .2(H ₂ O)	$2.8((63.546)+2*((14.007)+3*(15.9994))+2(2*(1.0079)+(15.9994)))$
	Zn(NO ₃) ₂ .6(H ₂ O)	$0.2*((65.39)+2*(14.007+3*(15.9994))+6*(2*(1.0079)+(15.9994)))$
PBCCO	Pb(NO ₃) ₂	$2*((207)+2((14.007)+3*(15.9994)))$
	Ba(NO ₃) ₂	$2*((137.33)+2*((14.007)+3*(15.9994)))$
	Ca(NO ₃) ₂	$2*((40.078)+2*((14.007)+3(15.9994)))$
	Cu(NO ₃) ₂ .2(H ₂ O)	$2.8((63.546)+2*((14.007)+3*(15.9994))+2(2*(1.0079)+(15.9994)))$
	Zn(NO ₃) ₂ .6(H ₂ O)	$0.2*((65.39)+2*(14.007+3*(15.9994))+6*(2*(1.0079)+(15.9994)))$
YBCO	(Y ₂ O ₃)	$(1/2)*(2(88.906)+3*(15.9994))$
	Ba(NO ₃) ₂	$2*((137.33)+2*((14.007)+3*(15.9994)))$
	Cu(NO ₃) ₂ .2(H ₂ O)	$2.8*((63.546)+2*((14.007)+3*(15.9994))+2(2*(1.0079)+(15.9994)))$
	Zn(NO ₃) ₂ .6(H ₂ O)	$0.2*((65.39)+2*(14.007+3*(15.9994))+6*(2*(1.0079)+(15.9994)))$

ويمكن ان نبين خطوات تحضير النموذج بطريقة الصول جل ما يأتي:

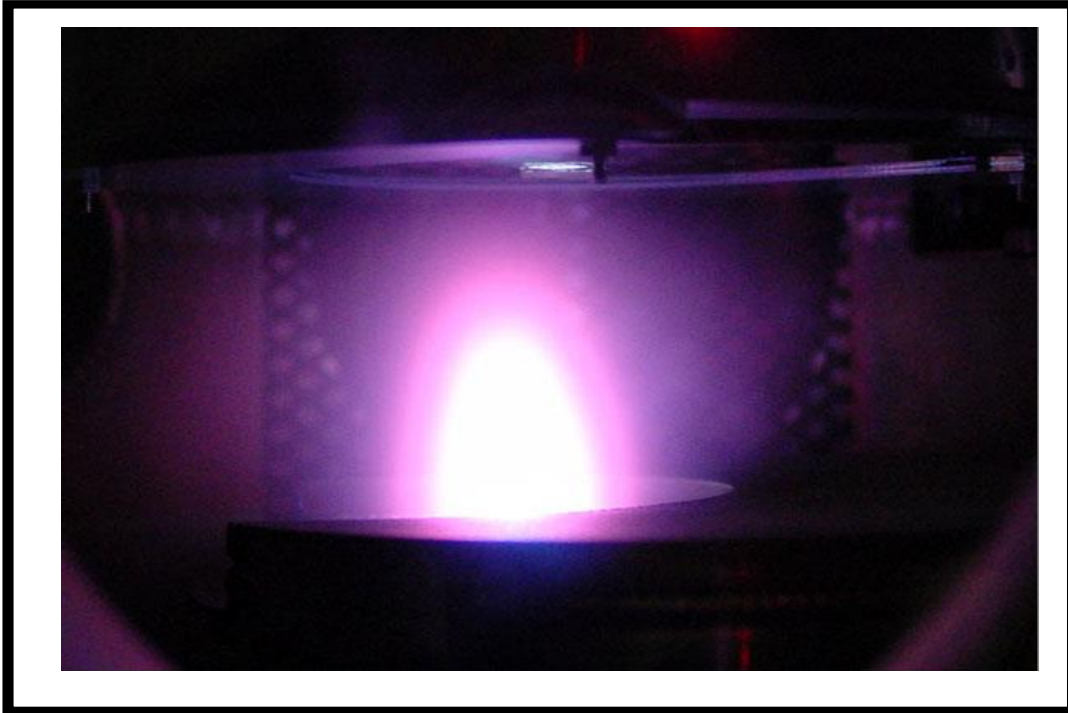
1- وزن الكميات المطلوبة من المواد بواسطة استخدام ميزان حساس من نوع (KERN - 4 digit) كلاً على حدة.

2- حل وتذويب كل من Bi(NO₃)₃.5(H₂O) و Zn(NO₃)₂.6(H₂O) بحامض الخليك، وكل من Hg(NO₃)₂.2(H₂O) و Pb(NO₃)₂ و (Y₂O₃) بحامض النتريك وبمعدل (3.5 ملي لتر لكل غرام) لكل حالة وباستخدام خلاط مغناطيسي ولمدة ساعتين.

- 3- تذويب بقية المركبات بالماء المقطر وبمعدل (1 ملي لتر لكل غرام) لكل حالة وباستخدام خلاط مغناطيسي ولمدة 30 دقيقة.
- 4- إضافة بقية العناصر المذابة والمشكلة لكل مركب الى العناصر الرئيسية لكل من $Hg(NO_3)_2 \cdot 2(H_2O)$ ، $Bi(NO_3)_3 \cdot 5(H_2O)$ ، $Pb(NO_3)_2$ و Y_2O_3 وكلا على حدة، ومن ثم ادخال المذاب الناتج من خلط النترات في جفنة من الألومينا وخلطها بوساطة خلاط مغناطيسي حراري عند $60-70^\circ C$ ولفترة زمنية محددة.
- 5- من جهة اخرى، يبقى المحلول في PH(1-1.5) لمدة (1-1.5) ساعة.
- 6- ثم يتم بعدها اضافة الأمونيا لرفع قيمة PH للمحلول الى (3-4) للمساعدة في تشكيل الجل.
- 7- بعد مدة زمنية محددة (ساعتين تقريباً) نلاحظ تشكل مادة الجل للمزيج، ثم نقوم بعدها بوقف الخلاط ونترك المزيج ليبرد وعند درجة حرارة الغرفة.
- 8- ندخل الجل المشكل في فرن عند درجة حرارة $250^\circ C$ ولمدة ساعتين ومن ثم نتركه ليبرد الى درجة حرارة الغرفة.
- 9- حرق المزيج في الفرن عند درجة حرارة $600^\circ C$ ولمدة 12 ساعة للتخلص من غاز النترينك.
- 10- طحن المزيج بوساطة خلاط دوامي لمدة 4 ساعات تقريباً للحصول على مسحوق دقيق جداً.
- 11- الكبس الى اقراص بقطر (1.5cm) وسمك بين (0.15cm-0.25cm)، باستخدام مكبس هيدروليكي يدوي وتحت ضغط كبس $(7\text{ton}/\text{cm}^2)$ ولمدة دقيقة واحدة.
- 10- تلييد الاقراص وحرقتها في فرن عند درجة حرارة $800^\circ C$ ولمدة 24 ساعة لنظام (HBCCO) ولمدة 140 ساعة لنظام (BBCCO) ولمدة 48 ساعة لنظامي (PBCCO) و (YBCO) وتجري هذه العملية بمعدل تسخين $(5^\circ C/\text{min})$ ، ومن ثم يبرد الى درجة حرارة الغرفة بمعدل التسخين نفسه.

3-3-3 طريقة الترسيب بنبضات الليزر (PLD) :

تقنية الترسيب بالليزر النبضي (PLD)، هي عملية تبخير سطح المواد بتوجيه نبضات الليزر المركزة على سطح المادة المستهدفة والحصول على البلازما المكونة من جزيئات المادة. تقطع الجسيمات المستأصلة من الهدف وتتكدف على سطح الشريحة (أرضيات زجاجية من نوع Aitay بأبعاد $(25.4 \times 76 \times 1) \text{mm}$)، وتحدث عملية الترسيب في حجرة مفرغة لتقليل تناثر الجسيمات ولكي لا تفقد الإلكترونات. في هذه العملية تضرب الحزمة الليزرية النبضية المادة وتتفاعل معها بطريقة تتبخر بعض المادة وتشكل عمود بلازما. يوضح الشكل (3-1) عمود البلازما في عملية القلع.



الشكل (3-1) صورة فوتوغرافية عمود البلازما في عملية القلع.

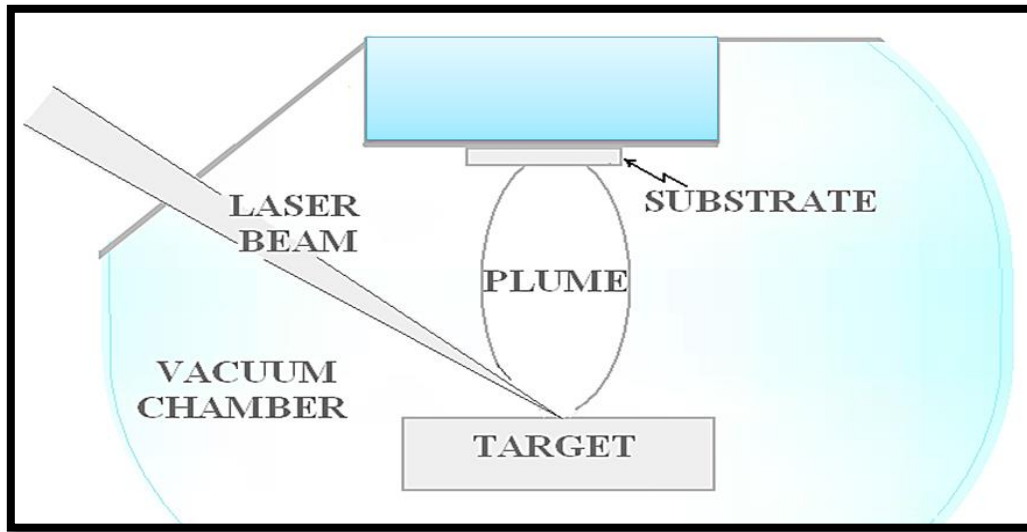
يتفاعل هذا العمود مع السطح ويشكل الغشاء الرقيق عليه. عندما يقوم ضوء الليزر بضرب الهدف، ويتم امتصاصه عن طريق إثارة الإلكترون الذري الخارجي. عندما تتجاوز طاقة التهييج (الإثارة) طاقة الربط للمادة المستهدفة تنكسر الرابطة وتحدث عملية القلع للهدف. [151]

تعتمد كثافة قدرة العتبة اللازمة لإنتاج عمود البلازما على المادة المستهدفة، وطول موجة نبضة الليزر. تخضع عملية القلع لشروط حالة PLD القياسية بتأثير $(10-1)J/cm^2$ ، ومدى يتراوح من $(10^{15}-10^{16})atom/pulse$ ، عادة ما تكون عملية القلع بالليزر مقسمة على مرحلتين وبوقت منفصل، هما: [151]

1 - تبخر مادة الهدف وتشكيل البلازما.

2 - توسيع وانتشار البلازما.

في عملية القلع بالليزر، تعمل أشعة الليزر وبشكل شائع على طول الموجة فوق البنفسجية، لأن الأطوال الموجية المؤثرة لمعظم المواد أقل بكثير من الأشعة تحت الحمراء. هذا يعزز امتصاص ضوء الليزر ويزيد من كفاءة القلع، والليزر المستخدم في عملية القلع من نوع (Nd: YAG). يوضح الشكل (2-3) ترسب الليزر النبضي أو القلع النبضي [152]

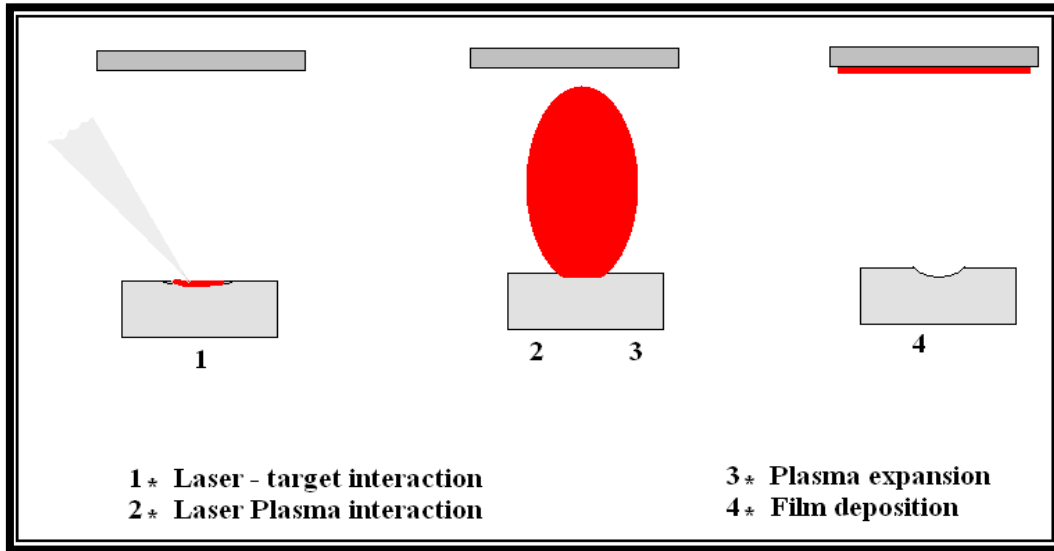


الشكل (2-3) ترسب الليزر النبضي أو القلع النبضي [152].

يتم في تقنية PLD، قصف المواد المستهدفة أولاً أو (تستأصل) لتشكيل عمود من البلازما بواسطة شعاع ليزر مركّز بزاوية 45° ، [153] وعادة ما تكون المسافة بين الهدف وسطح الركيزة (السطح المراد ترسيب الغشاء عليه) هو (2-10) سم. ثم بعد ذلك، تطير المادة المستأصلة على سطح الركيزة والذي يتم فيه إنتاج الأغشية الرقيقة المطلوبة. ويمكن تلخيص مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة من خلال الترسيب

بالليزر النبضي PLD بالنقاط الآتية: [153]

- 1-تفاعل اشعاع الليزر مع المواد المراد ترسيبها.
- 2-تطاير الذرات المستأصلة.
- 3-الترسيب على سطح الهدف.
- 4-التنوي والنمو للغشاء على سطح الركيزة. والشكل (3-3) يبين جميع هذه المراحل:



الشكل (3-3) مراحل تكوين الغشاء الرقيق [153]

لتقنية PLD العديد من المزايا، فمن خلال هذه الطريقة يتحقق انتقال الذرات بطريقتين مختلفتين يمكن تلخيصها على النحو الآتي:

أ- بشكل رئيسي مع تمدد الجزء المستأصل بسبب ارتفاع درجة حرارة الغيمة المقذوفة (الكثافة الأيونية) فوق السطح المستهدف بواسطة أشعة الليزر، وهذه السخونة ناتجة من التفاعل بين إشعاع الليزر والمادة المستهدفة من خلال امتصاص الفوتونات بواسطة الإلكترونات الذرية للنظام، والطاقة الممتصة تجعل الإلكترونات في حالة متهيجة وبطاقة عالية ونتيجة لذلك يتم تسخين المواد إلى درجة حرارة عالية في وقت قصير جداً. [154]

ب- ان طاقة ذرات الجزء المستأصل عالية جداً وزمن الانتقال من الهدف إلى الركيزة يصبح صغيراً جداً ، نحو نانو ثانية، وإمكانية نقل كمية كبيرة من المادة المستهدفة في وقت قصير يتحدد بمعدل الترسيب المرتفع لترسب الليزر النبضي. تساعد الطاقة العالية لذرات الجزء المستأصل والتي تأتي على سطح الركيزة

أثناء الترسيب في تشكيل مساحات ملساء للفيلم تتعامد مع سطح الركيزة، حيث ينتج PLD انتقالاً متساوياً تقريباً من الذرات المنزاحة إلى الركيزة وينتج عنها افلام ذات جودة عالية مع العناصر المتفاعلة قرب المادة المستهدفة. [155]

يوضح الشكل (3-4) الإعداد التجريبي العام المستخدم في العمل الحالي، ويمثل الهدف احد المركبات المستخدمة في هذا العمل وهي كل من الانظمة (HBCCO)، (BBCCO)، (PBCCO) و (YBCO) وذلك باستخدام حجرة تفريغ 10^{-4} ميلي بار، وبطول موجي عند 532 nm تعمل خلالها منظومة الليزر النبضي Nd: YaG، ومدة نبض نحو 7 nsec وكثافة الطاقة المركزة على الهدف J/cm^2 (8 - 0.4) لتوليد عمود البلازما.

نمت جميع العينات في سطح الركيزة على ارضيات زجاجية وعند $300^{\circ}C$ ، وترسبت خلالها جميع العينات للمركبات المختلفة (تم قصفها ب 1200 نبضة خلال 3 دقائق) بسمك مختلف حسب اختلاف المركبات التي تحت الدراسة.



الشكل (3-4) صورة فوتوغرافية لمنظومة الترسيب بالليزر النبضي.

بعد ان تم تحضير العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة باستخدام الاكاسيد النقية للعناصر، (مروراً بمرحلة تجفيف المساحيق والتخلص من الرطوبة، والخلط والطحن بمرحلتين مختلفتين للحصول على مساحيق دقيقة ومتجانسة، وتشكيل الاقراص

باستخدام مكبس هيدروليكي للوصول لأعلى قيمة للكثافة، وصولاً الى مرحلة التليد للأقراص وبأزمان مختلفة)، ثم يتم بعد هذه المرحلة البدء بترسيب العينات (المحضرة سابقاً) كأغشية رقيقة على ارضيات من الزجاج وعند درجة حرارة الغرفة، وباستخدام تقنية الترسيب بنبضات الليزر. ويمكن ان نورد خطوات تحضير النموذج بطريقة الترسيب بنبضات الليزر ما يأتي:

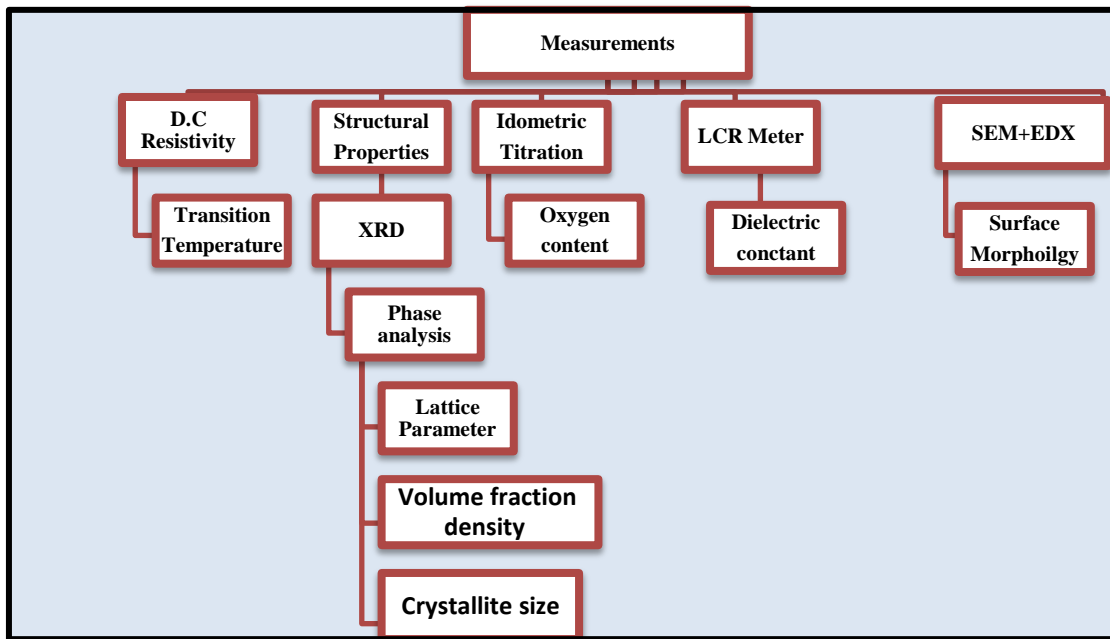
- 1- يتم تحضير العينات بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (لحد الخطوة 6 المذكورة سابقاً).
- 2- بعد اتمام عملية التحضير بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وتهيئة العينات، ثم نضع العينة على المسند المخصص للهدف داخل انبوبة التفريغ ، وتكون المسافة بين الهدف وسطح الركيزة (السطح المراد ترسيب الغشاء عليه) هو (5 cm).
- 3- يتم تفريغ الانبوبة جيداً وتحت ضغط 10^{-4} ميلي بار، لكي نمنع من تشتت المواد المتطايرة وتركزها على سطح الركيزة، وكذلك لمنع فقدان الالكترونات.
- 4- يتم وضع الليزر المستخدم (من نوع Nd:YAG) ومدة نبض نحو 7 nsec وكثافة الطاقة المركزة على الهدف $(0.4 - 8) \text{ J/cm}^2$ بزاوية 45° درجة لنضمن اكبر مساحة مستهدفة من العينة لتوليد عمود البلازما.
- 5- بعد تشغيل الجهاز وبمعدل 400 نبضة بالدقيقة ولمدة 3 دقائق ثم يتم إطفاء المنظومة بعد ان يشاهد تكوين الغشاء الرقيق ، ويجب مراعاة عدم ارتفاع درجة حرارة المنظومة اكثر من درجة حرارة الغرفة (27°C) لتجنب التقليل من كفاءتها، وان حدث ذلك نقوم بتبريدها بالسرعة الممكنة.
- 6- فحص العينات المحضرة قبل اجراء عملية التلدين للشرائح الزجاجية ولجميع الانظمة لمعرفة التغيرات التي تطرأ عليها بعد عملية التلدين من خلال شكلها العشوائي ونمط تداخل القمم وصعوبة حساب معاملات الشبيكة.
- 7- اجراء عملية التلدين للشرائح الزجاجية وحرقتها في فرن عند درجة حرارة 600°C ولمدة 2 ساعة لجميع الانظمة (لإزالة الإجهادات المتبقية)، كلاً بمعدل تسخين واحد ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) ومن ثم تبرد الى درجة حرارة الغرفة بمعدل التسخين نفسه.

3-4 الفحوصات والقياسات

من أجل دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية للمركبات فائقة التوصيل (التي تحت العمل) وبعد ان تم تحضير العينات بثلاث طرائق مختلفة، تم استخدام تقنيات الفحص الآتية:

1. حيود الأشعة السينية (XRD) (X-ray diffraction)
2. قياسات المقاومة (Resistivity measurements)
3. المعايرة اليودومترية (التسحيح) (δ) (Idometric titration)
4. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (Scanning Electron Microscopic)
5. جهاز تحليل الممانعة (LCR meter)

حيث يبين الشكل (3-5) أدناه الرسم التوضيحي للخصائص المقاسة وما سنتناوله من خلال هذه القياسات:



الشكل (3-5) صورة توضيحية للخصائص المقاسة

3-4-1 فحوصات حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)

تم فحص الخواص التركيبية للعينات باستخدام جهاز فحص الأشعة السينية نوع (Shimadzu) (Voltage:40Kv,Current:30mA,Wave Length:1.540Å) ضمن مدى (10° - 70°) بدرجة حرارة الغرفة، وبعدها تم تشخيص الأطوار المتكونة في

العينات ونسبها من خلال تشخيص $(2\theta, d, (hkl), I)$ لكل عينة ومقارنته مع نظيراتها في الفحوصات القياسية، والشكل (3-6) يوضح منظومة (XRD) المستخدمة:



الشكل (3-6) صورة فوتوغرافية للمنظومة المستخدمة لقياس التركيب البلوري للعينات

كما تم استعمال برنامج حسابي لحساب معاملات الشبيكة (a, b, c) لوحدة الخلية من مخطط الأشعة السينية لكل من الانظمة $(BBCCO)$ ، $(PBCCO)$ ، و $(YBCO)$ ، على اعتبار ان التركيب البلوري لهذه الانظمة هو معيني قائم $(Orthorhombic)$ ، وباستخدام العلاقة الآتية: [48]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (3 - 1)$$

حيث ان h, k, l هي معاملات ميلر .

كما تم حساب معاملات الشبيكة لنظام $(HBCCO)$ حيث ان التركيب البلوري هو رباعي قائم $(Tetragonal)$ ، وتم ذلك باستخدام العلاقة الآتية: [156]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots (3 - 2)$$

حيث تم حساب معاملات الشبيكة لوحدة الخلية (a, b, c) لكل عينة رياضياً اعتماداً على قانون براك في حيود الأشعة السينية وبالإستعانة ببرنامج الماتلاب. وقد تم حساب نسبة كل طور من الاطوار بحسب العلاقة الرياضية الآتية: [157]

$$(V_{Ph})\% = \frac{\sum I_0}{\sum I_1 + \sum I_2 + \sum I_{other(peaks)}} \times 100\% \dots \dots \dots (3 - 3)$$

حيث I تمثل شدة القمم في كل طور. اما كثافة وحدة الخلية فحسبت بالعلاقة

الآتية: [48]

$$D_m = \frac{W_m}{N_A V} \dots \dots \dots (3 - 4)$$

حيث ان N_A هو عدد افوكادرو بوحدات (Particles/gm.mol)، V هو حجم وحدة الخلية (cm^3)، W_m هو الوزن الجزيئي بوحدات (amu).

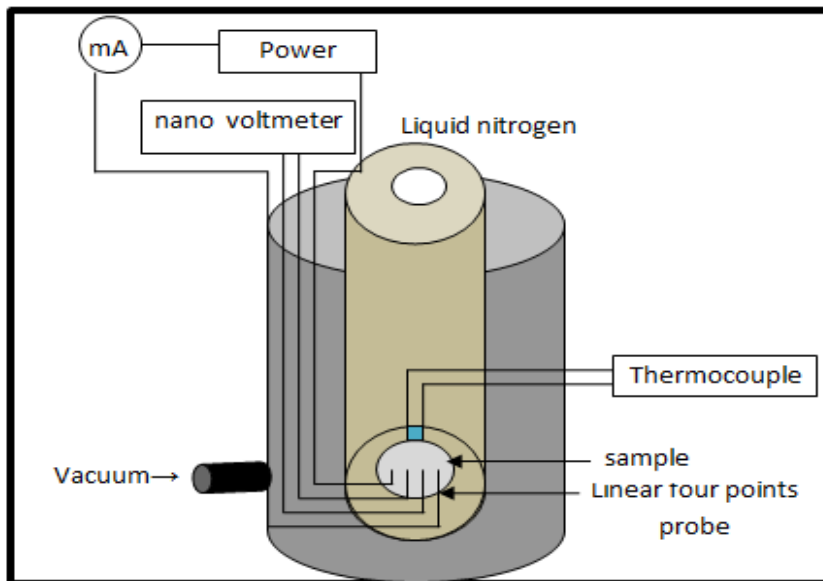
كما تم استخدام معادلة ديبياي شيرر (Deby sherrer)، لتقدير مقياس البلّرة:

$$G = \frac{k\lambda}{d \cos\theta} \dots \dots \dots (3 - 5)$$

حيث: G - مقياس البلّرة (crystallite size)، k - ثابت (0.94)، λ - طول الموجة، θ - هي زاوية الحيود، d - العرض الكامل عند نصف الحد الاقصى (F.W.H.M).

3-4-2 فحوصات المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة:

تم قياس المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة الحرجة للعينات باستخدام تقنية المجسات الاربعة، حيث تم استخدام تيار ثابت في حجرة مبردة بوساطة النتروجين السائل ولكل العينات، والشكل (3-7) يوضح مخطط الدائرة الكهربائية لهذه التقنية.



الشكل (3-7) تقنية المجسات الاربعة لقياس المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة.

والشكل (3-8) الاتي يبين الصورة التوضيحية للمنظومة المستخدمة لقياس المقاومة الكهربائية، في مختبر التوصيل الفائق.



الشكل (3-8) صورة فوتوغرافية للمنظومة المستخدمة لقياس المقاومة الكهربائية

حيث تتصل بحجرة التبريد مضخة دوارة لتفريغها بضغط (6×10^{-2} mbar) داخل حجرة التبريد وتتصل أيضاً بمقياس حراري رقمي (Thermocouple, type-K) لتحديد درجة حرارة العينة. وكذلك تتصل اربعة اسلاك بحجرة التبريد. حيث من خلالها تتصل العينة بأربع نقاط (المجسات)، وان النقطتين الطرفيتين تتصلان بمجهر قدرة (D.C) لتجهيز العينة بتيار مستمر يحدد بوساطة نانواميتر، اما النقطتان الداخليتان فتتصلان بـ نانوفولتميتر رقمي لقياس انخفاض الفولتية عبر العينة، ويتم توصيل هذه المجسات الاربعة على سطح العينة باستخدام معجون الفضة (Silverpastel). إذا سرى تيار (I) خلال العينة فان هبوط الفولتية سوف يحدث

عبر الاقطاب، ولهذا يمكن ايجاد مقاومة العينة بحسب العلاقة الاتية: [158]

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{A}{L} \quad (\text{Four points probe}) \dots \dots \dots (3 - 6)$$

حيث ان: I هو التيار خلال العينة، V هو الفولتية في العينة، A هو مساحة العينة ($A = \pi r^2$)، r نصف قطر العينة المتعرضة، L طول المسافة بين مجسين وتساوي

$$[33]. (29.272 \times 10^{-6} \text{m})$$

$$\rho = \frac{\pi r^2 V}{L I} = \frac{3.14 * (\frac{13 * 10^{-3}}{2})^2 V}{29.272 * 10^{-6} I}$$

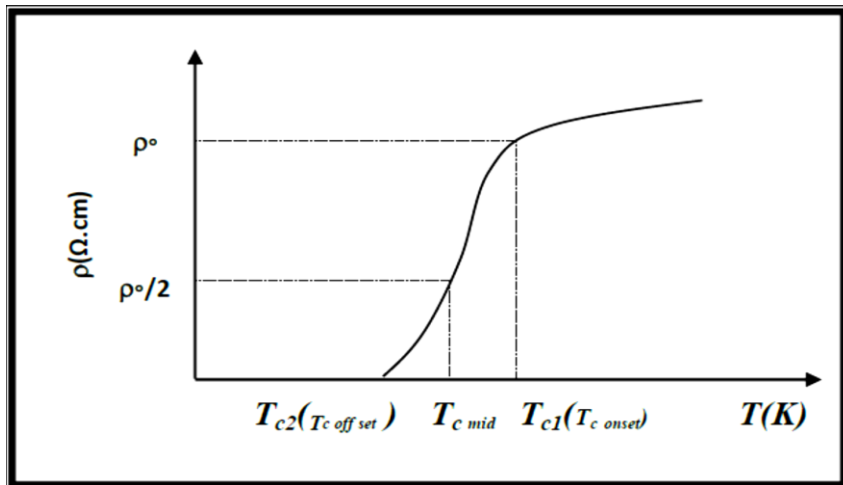
ومنها نتوصل الى العلاقة الاتية:

$$\rho = 4.53214 \frac{V}{I} \quad (\text{Linear - four points probe}) \dots \dots \dots (3 - 7)$$

اما لتحديد درجة حرارة الانتقال الحرجة فيمكن من خلال منحني المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة وذلك باستخدام العلاقة الاتية:

$$T_{c(Mid)} = \frac{T_{c(Onset)} + T_{c(Offset)}}{2} \dots \dots \dots (3 - 8)$$

حيث ان : $T_{c(Onset)}$ هي درجة حرارة الانتقال الابتدائية، $T_{c(Offset)}$ هي درجة حرارة الانتقال النهائية عندما ($\rho=0$)، $T_{c(Mid)}$ هي درجة الحرارة عند منتصف ($T_{c(Offset)}$ ، $T_{c(Onset)}$)، والشكل (3-9) يوضح ذلك المخطط ويبين العلاقة بين درجة الحرارة الحرجة (T_c) والمقاومية الكهربائية (ρ). [159]



الشكل (3-9) حساب درجة الحرارة الحرجة من منحني المقاومة. [159]

تم بعد ذلك حساب فجوة الطاقة (الناتجة من وجود التجاذب الفعال بين الالكترونات في الموصلات الفائقة) للعينات فائقة التوصيل من خلال العلاقة الاتية: [48]

$$E_g = 3.53 K_B T_c \dots \dots \dots (3 - 9)$$

3-4-3 فحوصات الخواص العزلية:

تم قياس الخواص العزلية باستخدام جهاز تحليل الممانعة (LCR-Meter (6500P Series, Issue AI, UK , Frequency Rang(20Hz-120MHz))

ولمدى تردد (50Hz-1MHz) وعند درجة حرارة الغرفة، وشملت القياسات كلا من (ثابت العزل الحقيقي ϵ' ، وثابت العزل الخيالي ϵ'' ، ظل الفقد العزلي $(\tan\delta)$ ، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة $(\sigma_{a.c})$. وبحسب المعادلات الآتية: [160]

$$\epsilon' = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \dots \dots \dots (3 - 10)$$

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \dots \dots \dots (3 - 11)$$

$$\sigma_{a.c} = 2\pi f\epsilon_0\epsilon'' \dots \dots \dots (3 - 12)$$

حيث ان: C تمثل سعة المتسعة (Farad)، d سمك العينة (m)، A تمثل مساحة الاقطاب (m^2)، ϵ_0 سماحية الفراغ ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)، f يمثل التردد (Hz).

3-4-4 فحوصات عملية التسحيح لتحديد نسبة الاوكسجين (δ) :

يعد محتوى الأوكسجين في العينات عاملاً مهماً جداً في الموصل الفائق عند درجات الحرارة الحرجة، حيث تم حساب محتوى الأوكسجين (δ) لكل عينة من خلال العمل بطريقة كيميائية مألوفة تدعى بالتسحيح (Titration). وقبل بدء العمل بهذه الطريقة تمت تهيئة المحاليل الآتية كل منها في أنبوبة اختبار وهي :

✓ يتم تحضير (100- 200 mg) من مسحوق النماذج او المادة المراد اجراؤها اثناء عملية التسحيح عليها.

✓ يوضع محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) (بنحو 1.25 ml)، وبنسبة 10% .

✓ يوضع محلول ايوديد البوتاسيوم المشبع KI (بنحو 2.5 ml)، يتم تحضير المحلول (KI) (بنسبة (3 .175 gm) لكل (2.5 ml) من الماء).

✓ يوضع محلول ثايوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، بنسبة (0.3 gm) من ثايوسلفات الصوديوم مع 20 ml من الماء)

✓ يوضع محلول مادة النشأ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) ، ويتم تحضير (20 ml gm.barete) من مادة النشأ.

تمثل فحوصات عملية التسحيح طريقة كيميائية بسيطة ويمكن أن تتلخص في

الخطوات الآتية:

1. تم أخذ كمية من العينة 40 الى 45 ملغم وتطحن جيداً ويستخدم هاون صغير من العقيق للحصول على مسحوق متجانس وبإضافة محلول من كحول الايزوبروبانول، وبعدها يتم تجفيف المسحوق جيداً. ثم يوضع في دورق مخروطي (Conical flask) من الزجاج بعد تنظيف الدورق جيداً.

2. يضاف الى المسحوق (2.5 ml) من محلول ايوديد البوتاسيوم (KI) (بنسبة 3.175 gm لكل (2.5 ml) من الماء) و(1.25 ml) من محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) (بنسبة 10%) . يتم خلط هذه المحاليل مع المسحوق جيداً وذلك من خلال وضع ثنائي قطب مغناطيسي صغير (Magnetic bar) في الدورق وبعدها في جهاز (magnetic stirrer) ومن ثم تشغيل الجهاز ليتحرك الثنائي داخل المحلول، ويعمل على مزجه جيداً.

3. يتم بعدها اضافة محلول ثايوسلفات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) وبتركيز (0.015 gm/ml) (0.3 غرام من ثايوسلفات الصوديوم مع 20 ml من الماء). حيث نجد عند اضافة المحاليل (KI) و (HCl) يتغير لون المحلول الى البني. ولكن بعد اضافة قطرات من محلول ثايوسلفات الصوديوم نرى تغير لون المحلول الى بني غامق، وفي هذه الحالة يتم ايقاف اضافة المحلول. ثم تضاف مادة النشأ المخففة في الماء (20 ml gm.barete)، ونلاحظ تغير لون المحلول من البني الغامق الى الازرق الداكن. مما يدل على تحرر اليود.

4. وبعد ذلك يتم اضافة قطرات من محلول ثايوسلفات الصوديوم ببطئ الى ان يتغير لون المحلول ويصبح عديم اللون (Colorless)، ويتم ايقاف اضافة محلول ثايوسلفات الصوديوم في اللحظة التي يصبح المحلول عديم اللون دلالة على اكتمال التفاعل وعندئذٍ تنتهي عملية التسحيح للعينة، ويسجل حجم المحلول الذي تمت اضافته الى الدورق من محلول ثايوسلفات الصوديوم الذي استخدم في هذه العملية .

وبعدها يتم حساب نسبة الاوكسجين (δ) كما مبين في المعادلة الآتية: [162,161]

$$\delta = \frac{(M_A/M_B) - (3m_a/CV)}{(2m_a/CV) - (M_O/M_B)} \dots \dots \dots (3-13)$$

اذ ان (δ) تمثل نسبة الاوكسجين في النموذج، M_A : تمثل الوزن الجزيئي للنموذج،
 M_B : تمثل الوزن الجزيئي لثايوسلفات الصوديوم ويساوي (248.18 gm/mol)،
 m_a : تمثل وزن النموذج، M_o تمثل الوزن الذري للأوكسجين (15.999 gm/mol)،
 C : تمثل تركيز محلول ثايوسلفات الصوديوم، V : حجم محلول ثايوسلفات الصوديوم
المستخدم في عملية التسحيح. [163]

5-4-3 فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يمثل المجهر الالكتروني الماسح ذا تقنية عالية جداً في عملية تحليل النتائج وله قدرة على اخذ الصور المجهرية وبتكبير عال جداً ولأي نقطة على سطح النموذج. كما يعد واحداً من أهم التقنيات العلمية في العصر الحديث ولاسيما الأنواع المتطورة منه، فهو أداة رائعة لمشاهدة العالم غير المرئي من الأجسام الدقيقة جداً وخاصة فيما يتعلق بالتركيب النانوية، وذلك عن طريق صور مفصلة ثنائية الأبعاد ومكبرة بدرجات تفوق تلك الناتجة عن المجاهر الضوئية وتكون باللونين الأسود والأبيض، وتمتاز بقدرة تحليل عالية جداً (بحدود 0.2nm) وقوة تكبير تصل لغاية (1.5×10^6) مرة، ويستخدم لغرض دراسة مورفولوجيا السطح المختلفة في العينات والأغشية الرقيقة، وذلك عن طريق قصف العينة بتسليط سيل من الإلكترونات عليها، ومن ثم تكبير الصورة الناتجة ليتم بذلك الحصول على صورة واضحة المعالم ودقيقة عن طبيعة سطح الغشاء المحضر، وشكل وطبيعة توزيع الجسيمات فيه ومدى تجانسها وترتيبها ضمن الحجم الحبيبي الناتج وتركيز الحدود الحبيبية المتكونة، فضلاً عن امكانية اظهار نوع العيوب التركيبية المتكونة في الغشاء الرقيق كالفراغات أو التشققات أو التكتلات الذرية والناشئة من جراء اختلاف طرائق وظروف التحضير المعمول بها. [164]

استخدم المجهر الماسح من نوع (FEI-SEM model, Inspect S50, Japan)، وذلك انه يوفر صوراً ثنائية الأبعاد وبتمايز عالي (بحدود 1nm) وبتكبير مقداره (1500.000) مرة عن طبيعة التركيب المايكروي الدقيق للغشاء المتكون ومدى تأثر ذلك بكل من زيادة سمك الغشاء المحضر وعملية تشويبه، والشكل (10-3)

يوضح المنظومة المستخدمة:



الشكل (10-3) صورة فوتوغرافية للمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المستخدم في العمل

3-4-6 فحوصات مطياف تشتت الطاقة (EDS) :

بعد تحضير العينات، ارتأينا ان نختار مركباً هو $(\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ والمحضر بثلاث طرائق مختلفة، لقياس تركيز نسب العناصر الداخلة في تكوينه. كان غرضنا الاساس التأكد من وجود جميع العناصر للمركب (بالخصوص الزئبق) بعد استخدام طرائق مختلفة في التحضير.

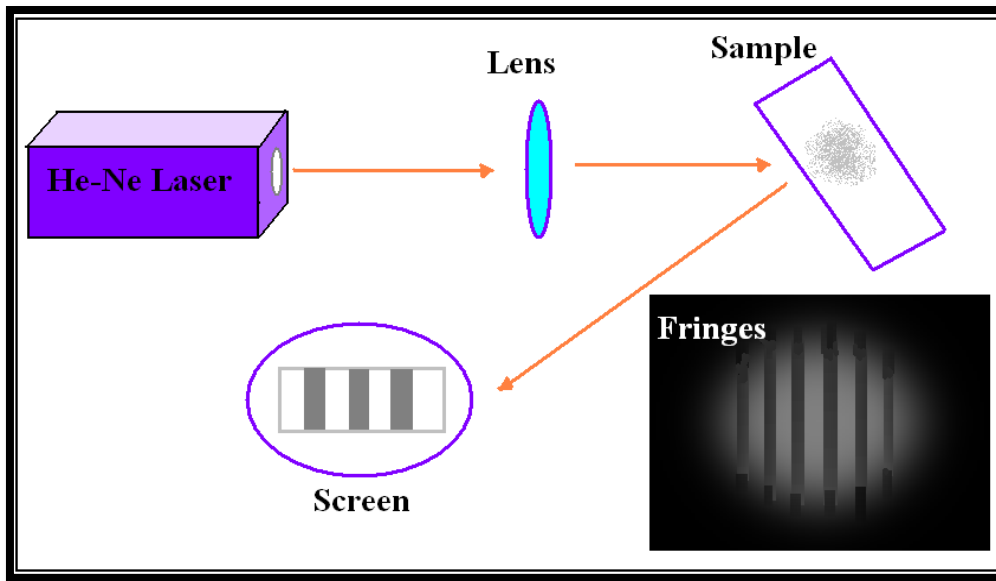
حيث تم التأكد من تركيز نسب العناصر الداخلة في تكوينها، وكذلك الحال بالنسبة للأغشية الرقيقة المحضرة من مسحوقها، وذلك بالاستعانة بمطياف تشتت الطاقة من نوع (AIS 2300C) والمجهز من قبل (Seron Technologies. Inc.) الكورية، حيث انه يعطي صوراً لمخطط توزيع طيف الطاقة للعناصر مرفقاً ذلك بجدول مثبت فيه النسب الوزنية والذرية لكل عنصر تم الكشف عنه.

3-4-7-4 فحوصات قياس السمك :

لإتمام قياس الخواص العزلية باستخدام جهاز تحليل الممانعة (LCR-Meter) لابد من قياس سمك مقدار الترسيب للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي PLD. حيث تمت عملية فحص وقياس السمك للعينات ولجميع المركبات والتي تم ترسيبها على الزجاج. تعرف السماكة على أنها المسافة العمودية على السطح من نقطة على سطح الغشاء إلى الحد الآخر من تلك النقطة أسفل السطح. وتم قياس الغشاء بطريقتين:

3-4-7-1-1 طريقة قياس التداخل البصري بوساطة Tolonsky :

يتم عرض الإعداد التجريبي لهذه الطريقة بشكل تخطيطي، حيث يركز ليزر من نوع هليوم نيون (He-Ne Laser) ذي الطول الموجي 632.8 نانومتر على العينة باستخدام عدسة كوارتز طولها 5 سم (البعد البؤري)، كما في الشكل (3-11)



الشكل (3-11) مخطط توضيحي لقياس سمك الغشاء

حيث تم وضع العينة بزاوية مناسبة من شعاع الليزر الساقط. وقد لوحظ تداخل وانعكاس شعاع الليزر من سطح هذا الفيلم وقاع الطبقة السفلية للركيزة على خلفية داكنة، وباستخدام الصيغة الآتية تم الحصول على سمك الغشاء (t). [165]

$$t = (D / B) (\lambda / 2) \dots\dots\dots (3-13)$$

حيث D هو عرض الهدب الداكن، B هو عرض الهدب المضئيء، والسمك t .

2-7-4-3 طريقة المقياس الطيفي العاكس:

اعتمد في هذا البحث قياس سمك الأغشية المحضرة باستخدام المقياس الطيفي العاكس والمجهز من قبل شركة "Inc. Technologies Sun Angstrom" والموضح في الشكل (3-12) والذي يعتمد في قياسه للسمك على مبدأ قياس طيف انعكاسية الغشاء المحضر كدالة للطول الموجي ضمن المدى (750-450)nm.



الشكل (3-12) صورة للمقياس الطيفي العاكس والمستخدم في قياس سمك الاغشية

حيث يتم تمثيل النتائج بيانياً ليتم الحصول على مخطط يمثل سلوك المادة قيد الفحص ضمن المدى المذكور أنفاً ، ومن مقارنة القيم الناتجة من الجهاز مع تلك المخزونة في ذاكرة الجهاز ولسمك محدد من المادة نفسها والذي يسمى (Thickness Standard)، وبانحدار البيانات الحاصل بين النموذجين المحضر والقياسي باستعمال دالة (Measurement Fitting) يتم قياس سمك الغشاء المحضر من خلال برنامج معد لهذا الغرض يأتي مرفقاً مع الجهاز المذكور أعلاه كقرص مدمج. ومن الجدير بالذكر ان هذه الطريقة تعد أكثر كفاءة وأكثر دقة في قياس السمك مقارنة بطريقة قياس التداخل البصري، حيث تم

الحصول من خلالها على قيمة سمك الغشاء، وكانت القيم المستخرجة ودرجة الترسيب نفسها (1200 نبضة) بحدود 237.2nm للمركب المشكل بنظام (HBCCO) و 316.1nm للمركب المشكل بنظام (BBCCO) و 254.5nm للمركب المشكل بنظام (PBCCO) و 198.7nm للمركب بنظام (YBCO).

8-4-3 ترسيب الأقطاب على شريحة الزجاج:

تم استعمال الأفنعة، وهي عبارة عن شرائح رقيقة من النحاس أو الألمنيوم النقيين مساحتها ثلاثم مساحة القواعد المراد ترسيب الغشاء عليها، لأجل الحصول على أغشية ذات شكل يلائم القياسات الخاصة بكل من القواعد الزجاجية (للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي PLD)، حيث يحفر بداخلها أشكال مختلفة الأبعاد والقياسات بحسب مساحة الأقطاب المطلوبة وشكلها لإتمام متطلبات القياسات للخواص العزلية والكهربائية، وبعد ان يتم تنظيفها بعناية بالماء المقطر والكحول يتم تجفيفها ومن ثم توضع ملصقة للقواعد الزجاجية لتكون جاهزة لعملية الترسيب او التقطيب، والشكل (3-13) ادناه يوضح صورة منظومة الطلاء نوع (Edward300) المستعملة لصنع نماذج الأفنعة.



الشكل (3-13) صورة فوتوغرافية منظومة التبخير المستخدمة

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

4-1 المقدمة Introduction

ان عملية تغيير ظروف او طريقة التحضير للمواد فائقة التوصيل (Cuprates) قد تحسّن من خواص هذه المواد، وان هذه المعالجات تستخدم من اجل التحري عن آليات جديدة للمواد فائقة التوصيل (Cuprates)، ولهذا استخدمنا هذه العمليات في الوقت الحاضر من اجل تحسين الخواص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية لهذه المواد مع التركيز وبصورة خاصة على تطبيقاتها.

تناولنا في هذا الفصل دراسة تأثير اختلاف طرائق التحضير (طريقة تفاعل الحالة الصلبة (SSR)، وطريقة الصول جل (SG) وطريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD)) على سلوك التوصيل الفائق لمجموعة مختارة من المركبات السيراميكية وهي كل من $(Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta})$ ، $(HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta})$ ، $(YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta})$ وتأثيرها على الخواص التركيبية والكهربائية. حيث تم تحليل جميع النتائج التي تم الحصول عليها بعد اجراء عدد من الفحوصات على العينات المحضرة منها نتائج حيود الاشعة السينية (XRD)، المتمثلة بتحديد نوع التركيب للعينات المحضرة ونسب الاطوار المتكونة ومعاملات الشبكة (a,b,c) والنسبة (c/a) وكثافة وحدة الخلية.

وبعدها تم قياس المقاومة الكهربائية وتحديد درجة حرارة الانتقال الحرجة الابتدائية عند هبوط المقاومة ($T_{c(onset)}$) ودرجة حرارة الانتقال الحرجة النهائية ($T_{c(offset)}$) والتي تتعدم عندها المقاومة الكهربائية ($\rho=0$) وكذلك عرض الانتقال (ΔT_c) ودرجة حرارة الانتقال الحرجة المتوسطة ($T_{c(mid)}$) ثم بعدها تم حساب فجوة الطاقة (E_g) لكل العينات، وقد ركزنا في عملنا هذا على تحديد طريقة التحضير المناسبة والظروف المثلى التي يمكن من خلالها الحصول على مركب ذي درجة حرارة انتقال عالية ($High-T_c$). ثم بعد ذلك تم اجراء فحوصات الخواص العزلية التي شملت (ثابت العزل الحقيقي ، وثابت العزل الخيالي، وظل الفقد العزلي والتوصيلية المتناوبة) ودراسة سلوكياتها في العينات وكذلك تأثير تغير طريقة التحضير على هذه الخواص. كذلك تمت دراسة الخصائص التركيبية السطحية لهذه النماذج باستخدام

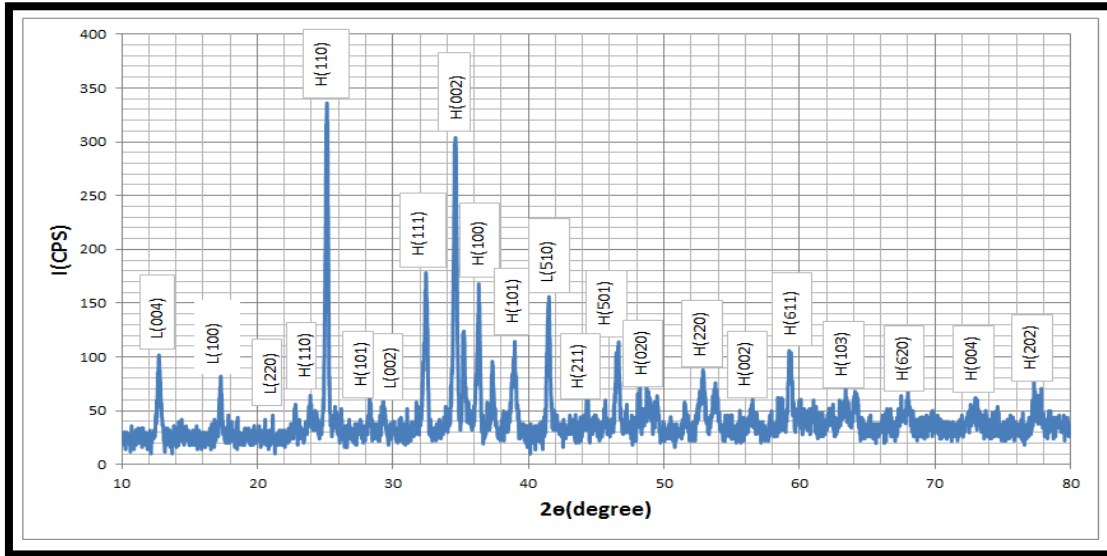
المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning electron microscopic) وذلك لمعرفة مدى تجانس وتوزيع الحبيبات واقطار الحبيبات المتجانسة ومدى تأثير طرائق التحضير عليها، وكذلك لمعرفة المناطق المظلمة والمضيئة ذات الكثافة العالية والكثافة الواطئة. ايضاً تم عرض نتائج قياس محتوى الاوكسجين والتي تمت بطريقة التسحيح التقليدية. ان الشيء المهم والمثير في التعامل مع المركبات السيراميكية فائقة التوصيل هو امكانية خفض او رفع درجة حرارة الانتقال الحرجة من خلال ضبط شروط التحضير وطريقته حيث حاولنا في هذا العمل جاهدين للحصول على افضل الشروط وامثل طرائق التحضير للحصول على درجة حرارة انتقال حرجة عالية حيث تم اختيار درجة حرارة تليد مختلفة باختلاف المركبات التي تحت الدراسة واختلاف طرائق التحضير وذلك بعد القيام بعدد من التجارب لاختيار درجة حرارة التليد الانسب والأفضل، وكذلك تم اعتماد عمليتي الخلط والطحن على مرحلتين الاولى بواسطة الهاون اليدوي ولمدة ساعة كاملة والثانية لمدة (4hr) بواسطة خلاط كهربائي دوامي من اجل الحصول على مساحيق ناعمة ومتجانسة كيميائياً وذات حجم جسيمي دقيق والتي تتبعها استخدام قوة كبس (7tons/cm^2)، وذلك من اجل الحصول على عينات متراسة تساعد في عملية زيادة مساحة سطوح التلامس بين الجسيمات والحصول على حجم حبيبي امثل في اثناء عملية التليد وكذلك الحصول على فاعلية كيميائية اكبر وأسرع ولذا تم الحصول على كثافة اعلى والتقليل من خاصية الهشاشة قدر الامكان التي تمتاز بها المركبات السيراميكية فائقة التوصيل عموماً، وكذلك اعتمدنا جو التليد في الهواء الاعتيادي وبالضغط الجوي الاعتيادي، لأنه الجو الامثل في الحصول على عينات ذات كثافة اكبر ودرجة حرارة انتقال حرجة اعلى، حيث ان ارتفاع الكثافة يعني غلق المسامات وتقليل المسافة بين الحبيبات اللتين لهما الاثر الكبير في الحصول على (T_c) عالية، وان هذه الظروف مع زيادة نسبة الاوكسجين يمكن ان تسبب استقرارية في التركيب البلوري والتي سوف تخلق المزيد من الفجوات في طبقات اوكسيد النحاس (CuO) والتي تؤدي بدورها الى زيادة تركيزها ونتاج طور عالي وتحسين كل من درجة حرارة الانتقال الحرجة الابتدائية والنهائية. لذلك سوف نتطرق ابتداءً الى الفحوصات التركيبية.

4-2 تحليل حيود الاشعة السينية (Analysis Of X-Ray Diffraction):

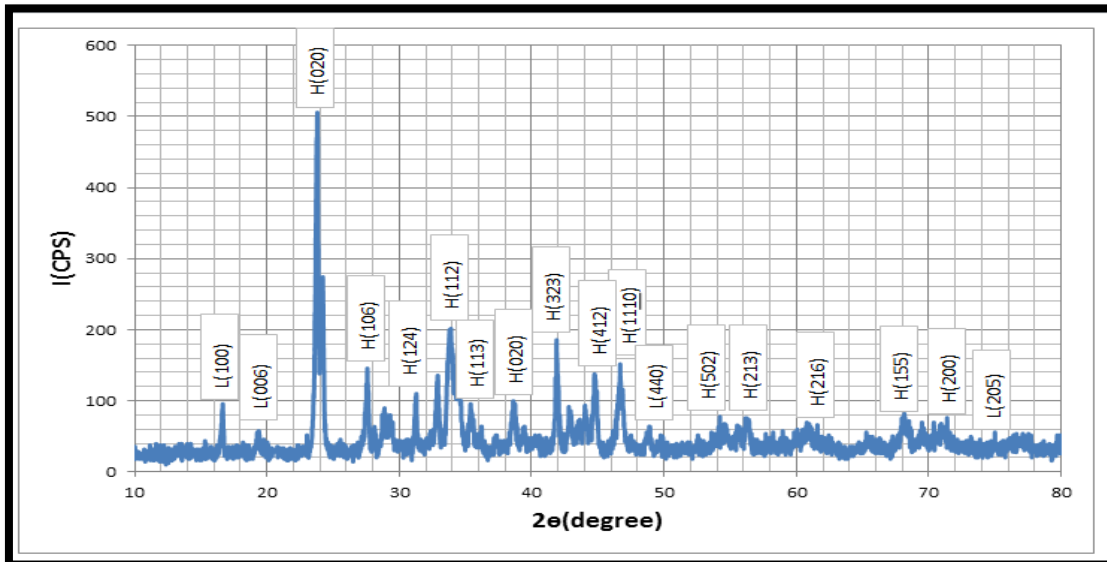
1-4-2 تأثير طرائق التحضير المختلفة على المركب $Hg Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$

تم تحليل حيود الاشعة السينية للمركب ($Hg Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$) والتي تمثل الطور العالي للنظام فائق التوصيل (HBCCO) بعد تحضيره بثلاث طرائق مختلفة (طريقة تفاعل الحالة الصلبة، وطريقة الصول جل وطريقة الترسيب بالليزر النبضي)، ولاحظنا تكون الاطوار (Hg-1223, Hg-1212, Hg-1201) في جميع العينات المحضرة بطرائق مختلفة مع وجود بعض الشوائب، ولاحظنا ايضاً ارتفاع في شدة القمم للطور العالي (Hg-1223) دلالة على ارتفاع نسبة الطور العالي (Hg-1223) مع انخفاض في شدة القمم للأطوار المتبقية (Hg-1212, Hg-1201) والتي تمثل نسباً بسيطة اضافة الى نسب قليلة من الشوائب، وان ظهور الاطوار المختلفة في العينة يعزى الى ازاحة في التركيب الذري او تغير نسبة الاوكسجين او انتظام الايونات الموجبة والتي تؤثر على تراص الذرات وعلى طول المحور (c) ومنها يؤدي في النهاية الى تغير في التركيب البلوري [166-169]، بعد ذلك تم استخراج وحساب ثوابت الشبكة للعينة رياضياً وبالاستعانة ببرنامج الماتلاب من خلال تحديد معاملات ميلر (hkl) و (2θ) لكل قمة وباستخدام المعادلة (2-3) وكانت مقارنة جداً للحسابات القياسية والتي اظهرت ان العينات ذات تركيب بلوري رباعي قائم (Tetragonal)، ومن ثم تم حساب نسب الاطوار بعد تحديد القمم وشدها ونوعها من خلال مخططات (XRD) وحسب المعادلة (3-3)، وحساب عامل الرص (c/a) والكثافة النظرية لوحدة الخلية حسب العلاقة (3-4) التي اظهرت قيماً متفاوتة، ويرجع سبب هذه النتائج الى درجة حرارة وزمن التلييد والتي بينت ان زيادة كل من درجة حرارة وزمن التلييد يعطي كل منهما طاقة كبيرة وزمن اطول للكثلة المتقلبة (Mass-Transport) كي يحصل تداخل بين جزيئات المواد وبالتالي اختزال المساحة السطحية الكبيرة للجزيئات على حساب حجمها، وكذلك ان زمن التلييد ضروري للحصول على اطوار متزنة ثرموديناميكياً حيث ان زمن التلييد الطويل يكون ضرورياً لإدخال طبقات اضافية من (CuO) و (CaO) في تراكيب الاطوار الواطئة،

وهذا يعطي نتائج ايجابية في تكوين الطور العالي للعينات. [170-172] من الشكلان (4-1) و (4-2) واللذان يمثلان مخطط حيود الاشعة السينية (XRD) لعينات المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$ التي تم تحضيرها بطريقة تفاعل الحالة الصلبة والوصول جل على التوالي. نلاحظ ان هناك تغيراً في شدة القمم وكذلك في مواقعها عند تغير طريقة التحضير، كما نلاحظ زيادة في شدة بعض القمم ذات الطور العالي (H) ونقصان في شدة القمم الاخرى ذات الطور الواطئ (L) لكلا النموذجين، اضافة الى وجود ازاحات في مواقع هذه القمم.



الشكل (4-1): نمط حيود الاشعة السينية للمركب المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة SSR

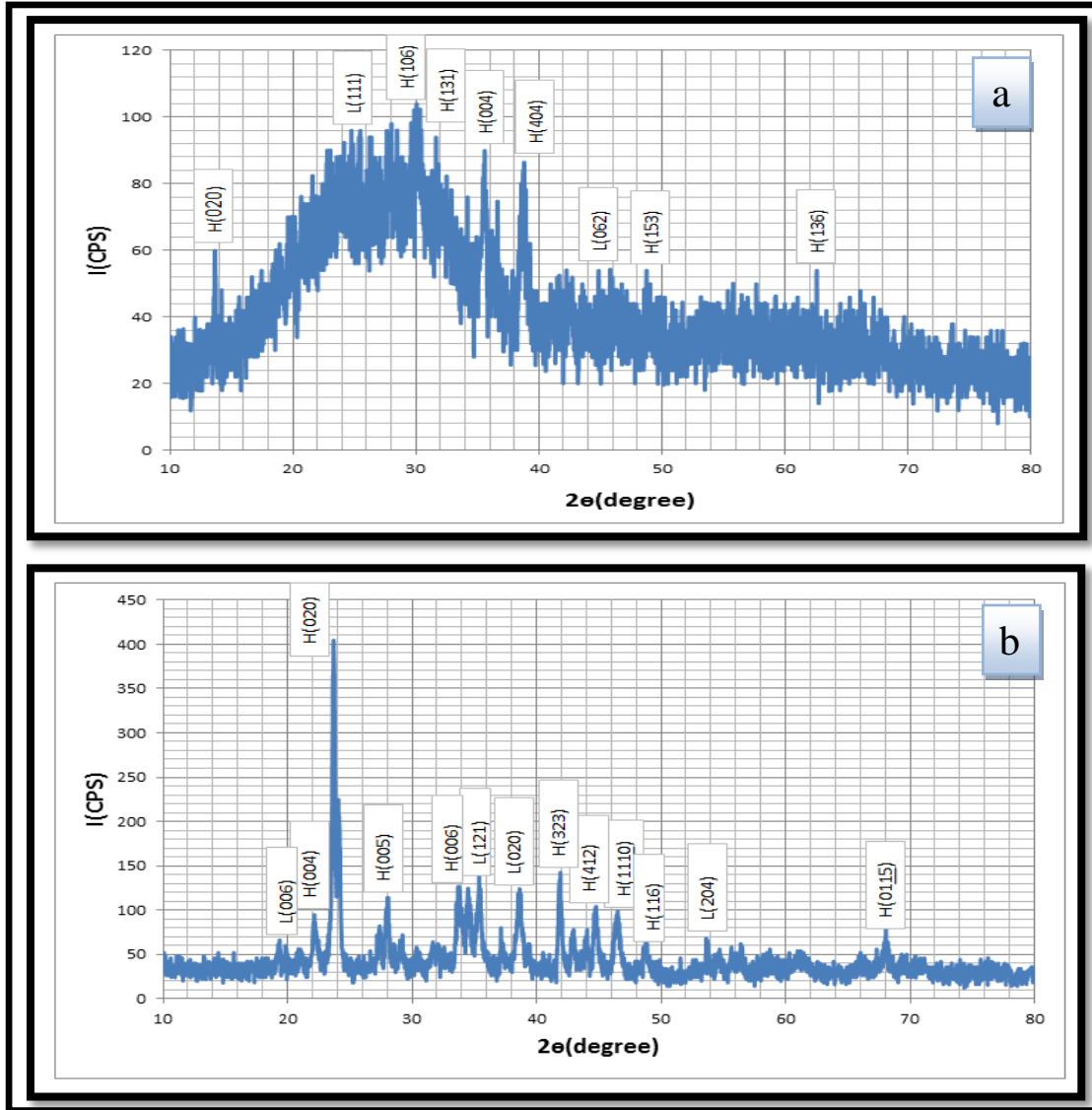


الشكل (4-2): نمط حيود الاشعة السينية للمركب المحضر بطريقة الوصول جل SG

يلاحظ ان هناك ارتفاع واضح في قمم الطور العالي للنموذج المحضر بطريقة

الوصول جل مقارنة مع النموذج المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة. ان الارتفاع في نسبة الطور العالي الذي تم الحصول عليه بعد تحضير المركب بطريقة الوصول جل يعود إلى ذوبان مكونات المركب في المحاليل والحرارة الإضافية التي تعرض لها المركب اثناء عملية التحضير أكثر من تلك التي تعرض لها المركب المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة مما أثر إيجاباً في تحسين التركيب وحصول تجانس في أحجام جسيمات المركب. ومن خلال حساب ثوابت الشبكة التي اظهرت ان جميع العينات كانت ذات تركيب بلوري رباعي (Tetragonal) وان قيم ثوابت الشبكة تتغير بتغير طريقة التحضير والتي تؤدي الى تغير في عامل الرص (c/a) وحجم وحدة الخلية والتي تؤثر في تغير قيم الكثافة، وكما موضح في الجدول (1-4).

الشكل (3-4) يوضح مخطط حيود الاشعة السينية (XRD) لعينة المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$ المحضرة بطريقة الترسيب بواسطة الليزر النبضي قبل وبعد عملية التلدين، حيث يبين الشكل (3-4-a) النمط قبل حصول عملية التلدين وكما نلاحظ فقد تم الحصول على شكل عشوائي ونمط متداخل القمم وغير واضح يصعب الحصول منه على التركيب البلوري أو حساب معاملات الشبكة لذلك تمت عملية التلدين بدرجة حرارة 600 سيليزي ولمدة ساعتين وكما في الشكل (3-4-b) وكان هنالك تحسن ملحوظ في التركيب البلوري للغشاء بعد عملية التلدين. لوحظ من خلال الغشاء الذي حصلنا عليه من الترسيب بالليزر النبضي ان هناك اطوار مختلفة وان الطور العالي (1223) هو الاعلى نسبة مقارنة مع الاطوار الواطئة الا ان قمم الاطوار العالية في هذا النموذج هي الاقل اذا ما قورنت مع النموذج المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة او الوصول جل، وقد يعزى ذلك الى أنه في طريقة الليزر النبضي تصل درجة حرارة المركب الى درجات حرارة عالية جداً ويزمن قليل (لحظي)، حيث ان الدرجة الحرارية العالية تسمح للعينة بإعادة ترتيب ذراتها بالصورة الانسب ولكن سرعة انخفاض درجة حرارة العينة لم يعطي الزمن اللازم لترتيب الذرات مما يؤثر على انتظام الذرات بأطوار مختلفة اعتماداً على استقرارية الطور علماً ان الطور العالي هو اقل استقرارية مقارنة مع الاطوار الاخرى ، لذلك يستبدل بعض العناصر في المركبات بعناصر اخرى جزئياً.



الشكل (3-4): هو نمط حيود الاشعة السينية للمركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$ المحضر بطريقة الترسيب بوساطة الليزر النبضي PLD (a): قبل التلدين $600^\circ C$: (b): بعد التلدين $600^\circ C$

كما نلاحظ في الجدول (1-4) ان نسبة الطور العالي في جميع النماذج المحضرة (طريقة تفاعل الحالة الصلبة وطريقة الصول جل وطريقة الترسيب بالليزر النبضي) هي الاعلى مقارنة مع النسب الاخرى حيث بلغت (88.5%، 81.8%)، على التوالي، وايضاً نلاحظ تغير في نسبة الطور العالي اعتماداً على طريقة التحضير وان افضل نسبة هي لطريقة الصول جل، يقابله تغير في نسبة تكون الاطوار الواطنة والشوائب وبصورة متفاوتة ويعزى هذا الى تكس وتجمع العيوب في التركيب الداخلي للعينات وهذه النتائج تتفق مع نتائج الباحثين [28,37,39]، والذين اكدوا ان النظام فائق التوصيل (HBCCO) يكون حساساً جداً لطريقة وظروف التحضير حيث انها تسبب تغير في جميع خواص النظام،

حيث انها تسبب زيادة في تشكيل اطوار النظام (Hg-1212, Hg-1201) وتغير من استقرارية تشكيل الطور (Hg-1223). لذلك تستبدل بعض العناصر المكونة للمركب بعناصر اخرى مثل Zn, Pb, Sb لزيادة استقرارية الطور العالي (1223). كما ظهر ان العينة المحضرة بطريقة الصول جل تمتلك قيمة عالية بطول المحور (c) والنسبة (c/a) وكذلك هي اعلى بالكثافة من باقي الطرائق، وكما موضحة بالجدول (4-1). ان الزيادة في طول المحور (c) للعينة المحضرة بطريقة الصول جل يتبعه نقصان في طول المحاور (a,b) والذي من الممكن ان يعزى الى زيادة طبقات (CuO) والتي لها دور كبير في عملية التوصيل الكهربائي وزيادة درجة الحرارة الحرجة بسبب طريقة التحضير التي تمت فيه ذوبان مكونات المركب في محاليل حامضية مما ادى الى حصول تجانس في المكونات وخلطها مع بعضها، اضافة الى الحرارة المضافة للخلط المغناطيسي التي تعرض لها المركب أكثر من الطرائق الاخرى. ومن هنا يتضح ان العينة المحضرة بطريقة الصول جل تمثل العينة المثلى.

الجدول (4-1) يبين نسب الاطوار ومعاملات الشبكة و (c/a) والكثافة لعينات النظام (HBCCO)

الطريقة	a (A°)	b (A°)	c (A°)	c/a	V (A°) ³	d_m ($\frac{g}{cm^3}$)	V_{ph} (high) %	$V_{ph(low)}$ % + impur%	Cryst. Size (nm)
S.S.R.	3.532	3.537	15.612	4.4201	195.03	7.4394	%81.8	%18.2	33.701
S.G.	3.495	3.502	15.730	4.5007	192.52	7.5363	%88.5	%11.5	29.711
P.L.D.	3.692	3.697	15.479	4.1925	211.27	6.8675	%75.4	%24.6	32.679

ومن خلال الجدول ايضا يلاحظ تغير في مقياس البلّرة حيث يأخذ اعلى قيمة (33.701) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ومن ثم ينخفض الى (29.711) بطريقة الصول جل وبعدها يرتفع الى (32.679) بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وهذا التغير في مقياس البلّرة يعزى الى حدوث اختلاف في طريقة التحضير من خلال اختلاف درجة حرارة وزمن التليد التي تتعرض لها العينات. كما ان قيم كل من (2θ) و (hkl) و (d) للعينة المحضرة بالطرائق المختلفة تتغير مع تغير طرائق التحضير وبالنتيجة يؤدي الى التغير في ثوابت الشبكة (a,b,c) وكذلك (c/a) وحجم وحدة

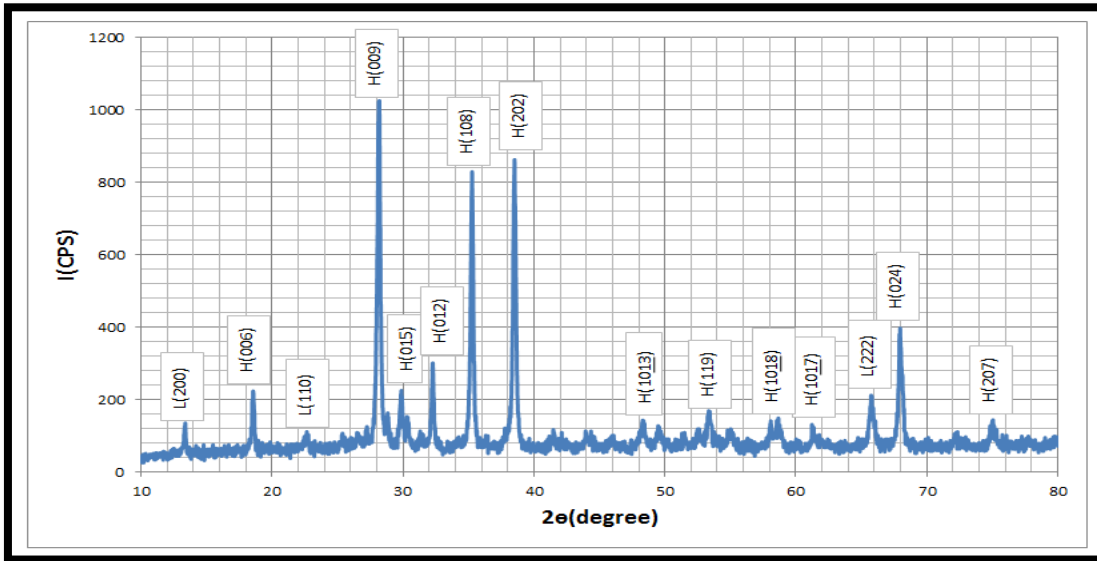
الخلية وبالنتيجة تغير الكثافة ومنه الى التغير في التركيب البلوري، ويعزى السبب في هذه التقلبات في نتائج طرائق التحضير المختلفة الى عدم استقرارية الطور العالي حيث تكون تحركاته الحرارية كبيرة مقارنة بالأطوار الواطنة. كذلك ممكن ان يعزى هذا التغير في التركيب الى آلية الانتشار ونمو البلورة والذي يحدد بوساطة انتشار السطح البيني، حيث ان عملية الانتشار تكون محكومة بالأوكسجين الذي يكون مهيمناً على معدل النمو في البلورة. [173]

2-2-4 تأثير طرائق التحضير المختلفة على المركب $\text{Bi}_2 \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_{2.8} \text{Zn}_{0.2} \text{O}_{10+\delta}$

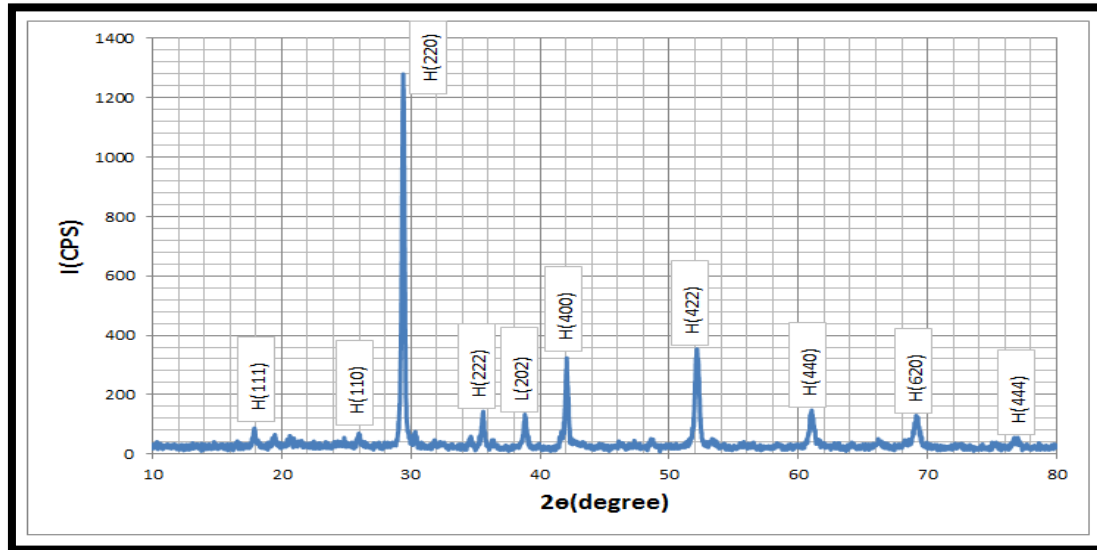
أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية للمركب $(\text{Bi}_2 \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_{2.8} \text{Zn}_{0.2} \text{O}_{10+\delta})$ الممثلة بالطور العالي للنظام فائق التوصيل (BCCO) بعد تحضيره بثلاث طرائق مختلفة (تفاعل الحالة الصلبة، والوصول جل والترسيب بالليزر النبضي)، ان كل العينات كانت ذات تركيب بلوري معيني قائم مع تغير في شدة القمم ومواقعها، كما لوحظ تكون الأطوار (Bi-2223, Bi-2212, Bi-2201) بكل طرائق التحضير بالإضافة الى وجود بعض الشوائب كما لوحظ هناك ارتفاع في نسبة الطور العالي (Bi-2223) والتي تقابلها انخفاض في الأطوار الاخرى اضافة الى الشوائب، ونتيجة لحدوث التغير في التركيب البلوري بسبب تكس عيوب في التراص على طول المحور (c) ادى الى ظهور الأطوار المختلفة في العينة [170,169]، وتم استخراج وحساب ثوابت الشبكة للعينة رياضياً من خلال تحديد معاملات ميلر (hkl) و (2θ) لكل قمة، حيث اظهرت ان العينات ذات تركيب بلوري معيني قائم (Orthorhombic)، ثم بعدها تم حساب نسب الأطوار وعامل الرص (c/a) والكثافة النظرية لوحدة الخلية والتي اظهرت قيماً متفاوتة، وكما بالجدول (4-2)، ويرجع سبب هذه النتائج الى اختلاف درجة حرارة وزمن التليد وبالتالي حدوث اختلاف في مقدار الطاقة وزمن الكتلة المتقلة والتي من خلالها يحصل تداخل بين جزيئات المواد واختزال المساحة السطحية الكبيرة للجزيئات على حساب حجمها، وكذلك

إدخال طبقات اضافية من اوكسيد النحاس والذي اعطى نسبة للطور العالي [172] من خلال الشكلان (4-4) و (4-5) والذي يمثلان مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) لعينات المركب $\text{Bi}_2 \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_{2.8} \text{Zn}_{0.2} \text{O}_{10+\delta}$ المحضرة بطريقة تفاعل

الحالة الصلبة والوصول جل على التوالي. نلاحظ ان هناك تغيراً واضحاً في شدة القمم ومواقعها بتغيير طريقة التحضير، وأن الحرارة الإضافية التي تعرض لها المركب المحضر بطريقة الوصول جل وذوبان مكوناته في المحاليل الحامضية أثر إيجاباً في تحسين التركيب وحصول تجانس في أحجام جسيمات المركب وارتفاع نسبة الطور العالي فيه والتي كانت (90.6%) على حساب العينة المحضرة بتفاعل الحالة الصلبة والتي كانت قيمتها تساوي (80.3%)، وكما موضحة في الجدول (2-4).



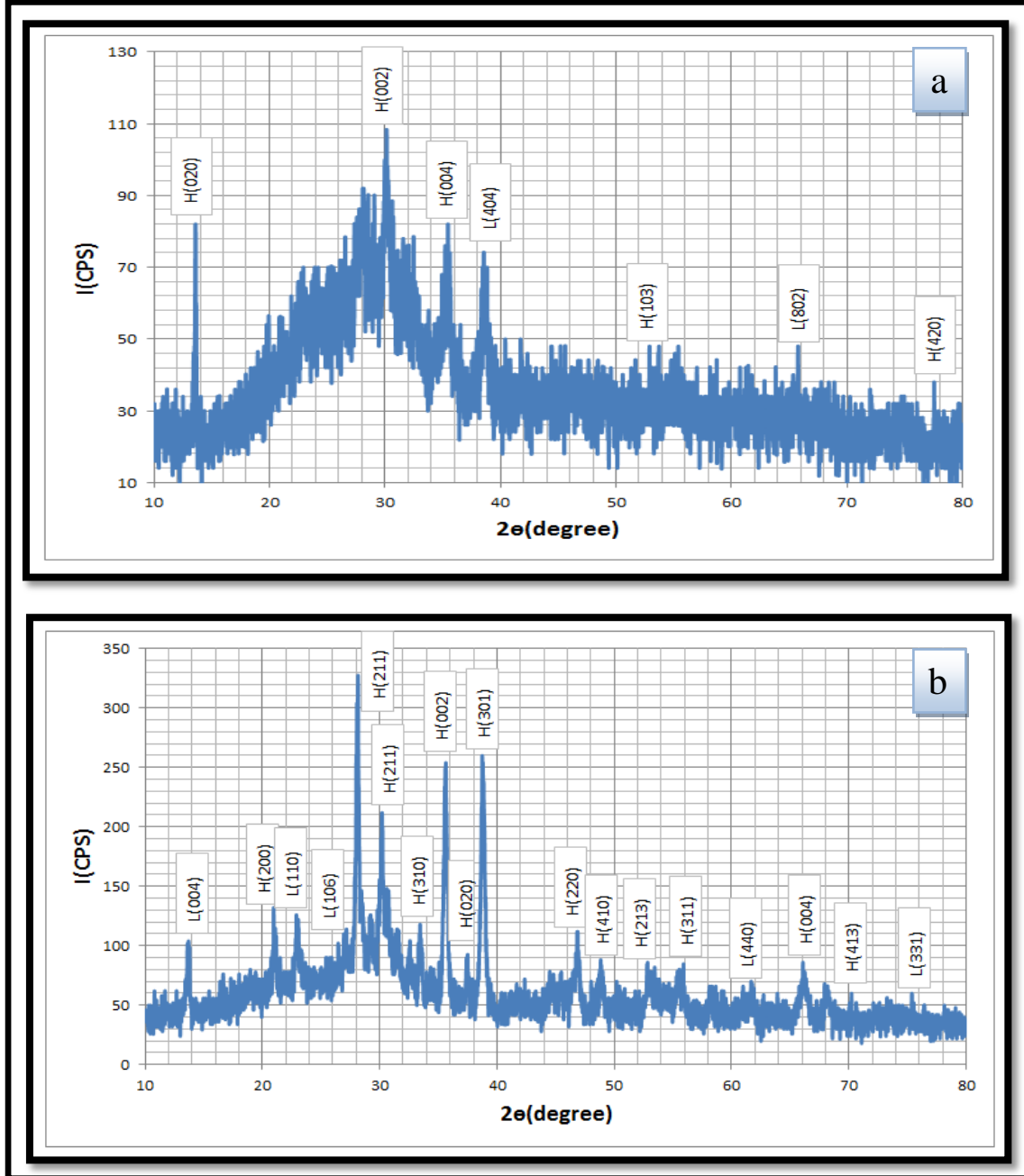
الشكل (4-4) نمط حيود الاشعة السينية للمركب المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة SSR



الشكل (4-5) نمط حيود الاشعة السينية للمركب المحضر بطريقة الوصول جل SG

الشكل (4-6) يوضح مخطط حيود الاشعة السينية (XRD) للعينة المحضرة بطريقة الترسيب بوساطة الليزر قبل وبعد عملية التلدين، حيث الشكل (4-6-a)

يوضح النمط قبل اجراء عملية التلدين والذي تم الحصول من خلاله على نمط متداخل القمم وغير واضح يصعب الحصول منه على التركيب البلوري أو حساب معاملات الشبكة، لذلك تمت اجراء عملية التلدين بدرجة حرارة 600 سيليزي ولمدة ساعتين وكما في الشكل (b-6-4) وكان هنالك تحسن ملحوظ في التركيب البلوري.



الشكل (4-6) نمط حيود الاشعة السينية للمركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ المحضر بطريقة الترسيب بواسطة الليزر النبضي PLD (a): قبل التلدين (b): بعد التلدين 600°C نلاحظ ان العينة بعد التلدين أنتجت مركباً منتظماً بشكل أفضل ونسبة الطور العالي فيه أعلى ويعود السبب في ذلك إلى ان عملية التلدين التي تمت بعد الترسيب

جعلت المعالجة الحرارية تقوم بإزالة الإجهادات المتبقية، كما لوحظ وجود أكثر من طور في الغشاء الذي حصلنا عليه وان الطور العالي (2223) هو الأعلى نسبة بين الاطوار الواطنة والذي يساوي (72.2%) ولكن يكون اقل في هذا النموذج اذا ما قورن مع النماذج الاخرى المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة والوصول جل بسبب عدم اعطاء الوقت الكافي لإعادة ترتيب ذراتها اثناء عملية التحضير وبالتالي أثر على انتظام الذرات. وبعد الاطلاع على الانماط التي تم الحصول عليها نلاحظ أن طريقة الوصول جل أنتجت أفضل تركيب من ناحية احتوائه على أعلى نسبة طور عالي وبروز القمم بشكل منفصل وواضح، ويعزى هذا إلى أن في طريقة الوصول جل يكتسب المركب حرارة إضافية وخط إضافي مما يؤدي إلى تكوين مركب متجانس في أحجام جسيماته يحوي على اقل نسبة من الاطوار الواطنة والشوائب مقارنة بالعينات الاخرى المحضرة بالطرائق الاخرى، كما في الجدول (2-4).

الجدول (2-4) يبين نسب الاطوار ومعاملات الشبكة و (c/a) والكثافة لعينات النظام (BBCCO)

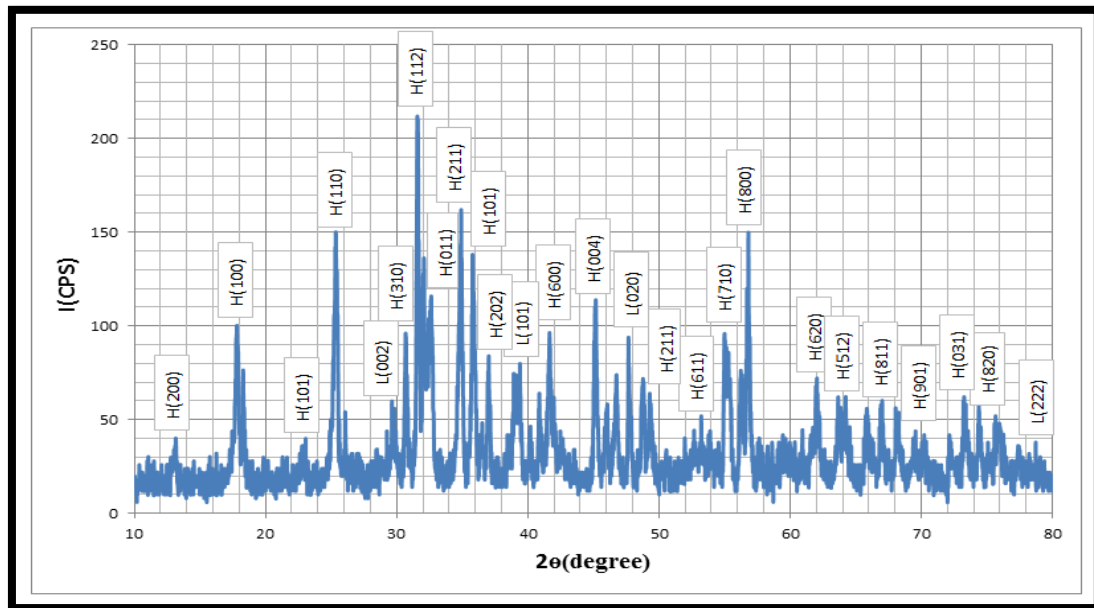
الطريقة	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	d _m ($\frac{g}{cm^3}$)	V _{ph} (high) %	V _{ph(low)} + impur%	Cryst. Size (nm)
S.S.R.	5.623	5.655	37.21	6.617	1183.	1.5764	%80.3	%19.7	33.548
S.G.	5.273	5.311	37.62	7.134	1053.	1.7706	%90.6	%9.4	27.812
P.L.D.	5.49	5.53	37.41	6.815	1135.	1.6422	%72.2	%27.8	28.976

نلاحظ ان نسبة تكوين الطور العالي ازيد للعينة المحضرة بطريقة الوصول جل مقارنة بالعينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة والترسيب بالليزر النبضي والتي انعكست على ارتفاع النسبة (c/a) وزيادة كثافتها باختزال المسامات والفراغات في التركيب البلوري، وكذلك نلاحظ ان التركيب البلوري ورغم حصول تغيير في معاملات الشبكة (a,b,c) بقي محافظاً على نوعه اي النوع المعيني القائم مع زيادة واضحة في طول المحور (c) والذي كان له اثر مباشر في زيادة تكون الطور العالي (Bi-2223) مع انخفاض في بقية الاطوار والشوائب بصورة متفاوتة، وهذا ممكن ان يعزى الى اثر النمو بوجود الانصهار الجزئي او الطور السائل الجزئي

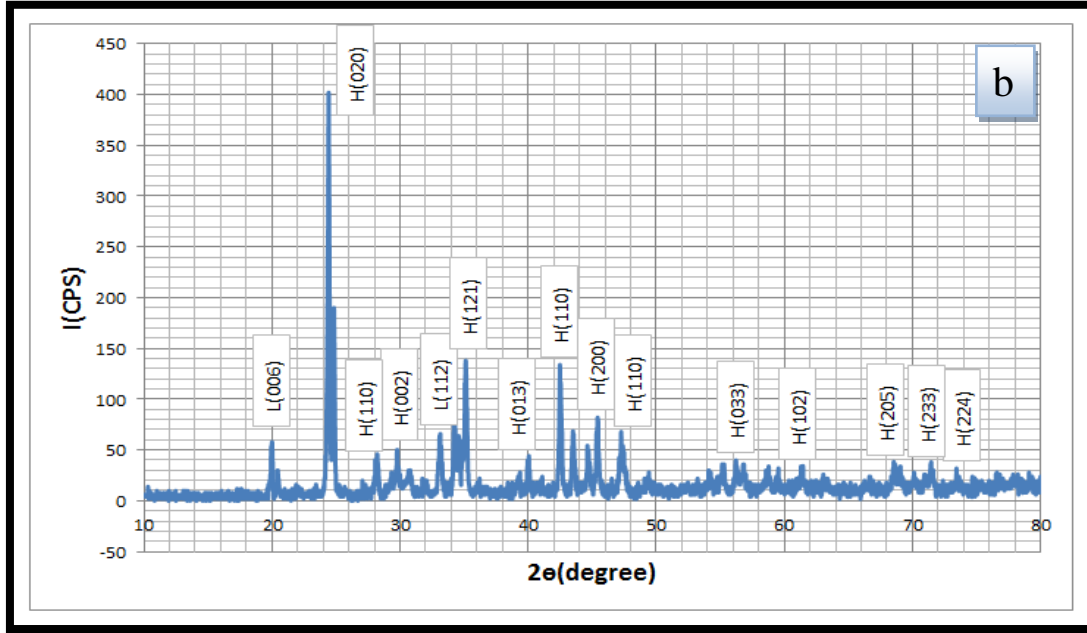
والذي يعمل على معالجة العيوب في التركيب المجهري مثل الشقوق في الحبيبات فائقة التوصيل والمتسببة بواسطة التشوهات الميكانيكية عند عملية التحضير والتي تؤدي الى تغيير في استقرارية الطور العالي [174]، وكذلك ممكن ان تكون بسبب الزيادة في تركيز الاوكسجين حيث تؤخذ هذه الزيادة من قبل طبقات البزموت التي تسبب ارتباطاً أقوى بسبب زيادة قوة الترابط الايونية المشكلة في هذه الطبقات، ولذلك فان تغير العوامل المؤثرة في طرائق التحضير وظروفه تُحدث تغيير في معاملات الشبكة وعامل الرص (c/a).

3-2-4 تأثير طرائق التحضير المختلفة على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$

تمت دراسة التركيب البلوري للعينات بواسطة حيود الاشعة السينية للمركب $(Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta})$ والممثلة بالطور العالي للنظام فائق التوصيل (PBCCO) بعد ما تم تحضيره بثلاث طرائق مختلفة (تفاعل الحالة الصلبة SSR، والوصول جل SG والترسيب بالليزر النبضي PLD)، ولوحظ تكون الاطوار $(Pb-2223, Pb-2212)$ اضافة الى وجود الشوائب [115, 116]. يمثل الشكلان (4-7)، (4-8) مخطط XRD لعينات النظام فائق التوصيل (PBCCO) التي تم تحضيرها بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وطريقة الوصول جل على التوالي.



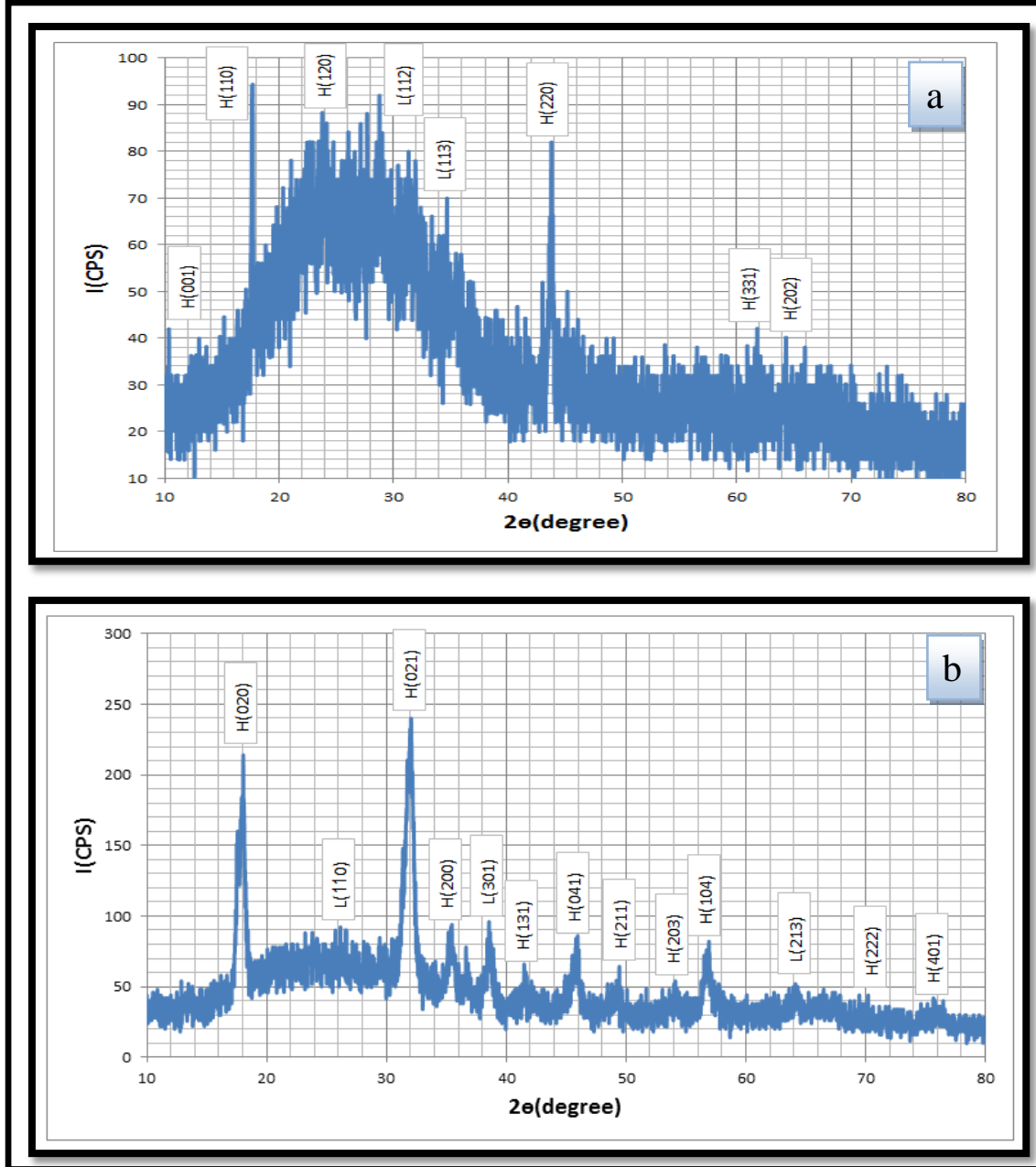
الشكل (4-7) حيود الاشعة السينية للمركب المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة SSR



الشكل (8-4) حيود الأشعة السينية للمركب المحضر بطريقة الصول جل SG

من خلال النمط يتبين ان المركب وبجميع طرائق التحضير له تركيب بلوري معيني قائم (Orthorhombic) متعدد الاطوار (Multiphase) ونلاحظ فيه اختلافاً في شدة القمم حيث ارتفاع بعضها ونقصان البعض الاخر وكذلك اختلافاً في نسب الاطوار حيث نلاحظ عدم استقرار وتقلبات عشوائية في نسب الاطوار المتكونة والشوائب باختلاف طرائق التحضير، اذ نلاحظ ان اعلى نسبة للطور العالي كانت للعينة المحضرة بطريقة الصول جل (89.2%) مقارنة بالعينة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، كما امتازت بارتفاع قيمة المحور (c) (15.981) ونقصان المحور (a) (3.511) والذي انعكس على ارتفاع عامل الرص (c/a) وكذلك ارتفاع الكثافة، وكما موضح في الجدول (3-4). ويمكن ان يعزى هذا الارتفاع الى ان المركب أخذ التركيب الامثل والانتظام الافضل بسبب حصول حالة الاستقرار في الطور العالي. وكذلك ممكن ان نفسره على اساس طول مدة التلييد ودرجة الحرارة والذي يكون مطلوباً للحصول على اطوار متزنة ثرموداينميكياً. اما العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة فنجد فيها نقصاناً ملحوظاً في نسبة تكون الطور العالي (84.6%) وفي طول المحور (c) (15.932) مع زيادة في طول المحور (a) (3.721)، وان السبب في هذا النقصان ممكن ان يعود الى تأثير مواقع بعض العيوب والاطوار الواطئة في داخل التركيب البلوري التي تأخر وتعيق عملية التبلور

وبناء الشبكة البلورية لتكوين الطور العالي، وكذلك ممكن ان يكون السبب في تغير وتقلب نسب الاطوار في العينة هو التغير في طول اواصر (CuO) وكذلك طول المحور (c) والذي يعزى الى التغير في توزيع ذرات الاوكسجين داخل الشبكة البلورية والذي يؤثر بالنتيجة في سمك طبقة (CuO) وهذا يتضح من خلال التقلبات في نسبة الطور العالي. اما الشكل (4-9) فيوضح مخطط حيود الاشعة السينية (XRD) للعينة المحضرة بطريقة الترسيب بوساطة الليزر قبل وبعد عملية التلدين.



الشكل (4-9) حيود الاشعة السينية للمركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$ المحضر بطريقة الترسيب بوساطة الليزر النبضي PLD (a): قبل التلدين (b): بعد التلدين $600^\circ C$

نلاحظ من خلال الشكل (a-9-4)، ان العينة المحضرة بطريقة الترسيب بواسطة الليزر قبل عملية التلدين، تملك شكل عشوائي ونمط متداخل القمم وغير واضح يصعب الحصول منه على التركيب البلوري أو حساب معاملات الشبكة، لذلك تمت عملية التلدين بدرجة حرارة 600 سيليزي لمدة ساعتين، كما في الشكل (b-9-4) وكان هنالك تحسن ملحوظ في التركيب البلوري للغشاء بعد التلدين مقارنة بما كانت قبل التلدين مما يدل على إزالة الاجهادات المتبقية، وإذا ما قارنا النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة الترسيب بتلك التي حصلنا عليها من تفاعل الحالة الصلبة والوصول جل يتبين أنه حصل انخفاض في قمم الطور العالي ونسبة تكون الطور العالي (77.4%)، كما مبين من خلال الجدول (3-4)، وهذا بسبب الارتفاع المفاجئ لدرجة الحرارة بزمان قصير مما حال دون إعادة ترتيب الذرات بشكل تام.

الجدول (3-4) يبين نسب الاطوار ومعاملات الشبكة و (c/a) والكثافة لعينات النظام (PBCCO)

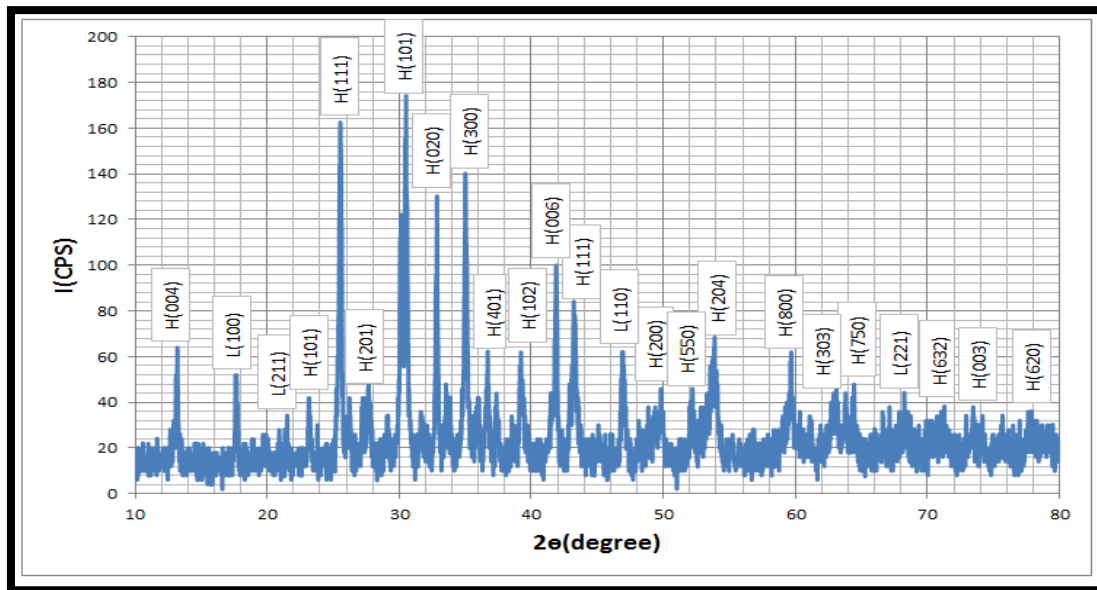
الطريقة	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	d _m ($\frac{g}{cm^3}$)	V _{ph} (high) %	V _{ph(low)} % + impur%	Cryst. Size (nm)
S.S.R.	3.721	3.752	15.932	4.2816	222.42	8.24080	%84.6	%13.4	41.827
S.G.	3.511	3.543	15.981	4.5516	198.79	9.22054	%89.2	%10.8	26.493
P.L.D.	3.551	3.599	15.83	4.4578	202.30	9.06043	%77.4	%22.6	41.462

كما يوضح الجدول ان التغير في طرائق التحضير تؤدي الى التغير في ثوابت الشبكة (a,b,c) وكذلك (c/a) وحجم وحدة الخلية وبالنتيجة تغير الكثافة ومنه الى التغير في التركيب البلوري، كما نلاحظ ان نسبة تكوين الطور العالي ازداد للعينة المحضرة بطريقة الوصول جل مقارنة بالعينات المحضرة بالطرائق الاخرى، وايضاً يلاحظ تغير في مقياس البلرة حيث يأخذ اقل قيمة (26.493) ومن ثم يرتفع الى (41.827) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وبعدها ينخفض الى (41.462) بطريقة الترسيب بالليزر النبضي، ان هذا النقصان في مقياس البلرة للعينة المحضرة بطريقة الوصول جل يعزى الى توفر الظروف المثلى في تشكيل الطور العالي واستقراره من درجة حرارة وزمن وجو التليد والتي عملت متزامنة بتعديل التركيب البلوري وتحسينه.

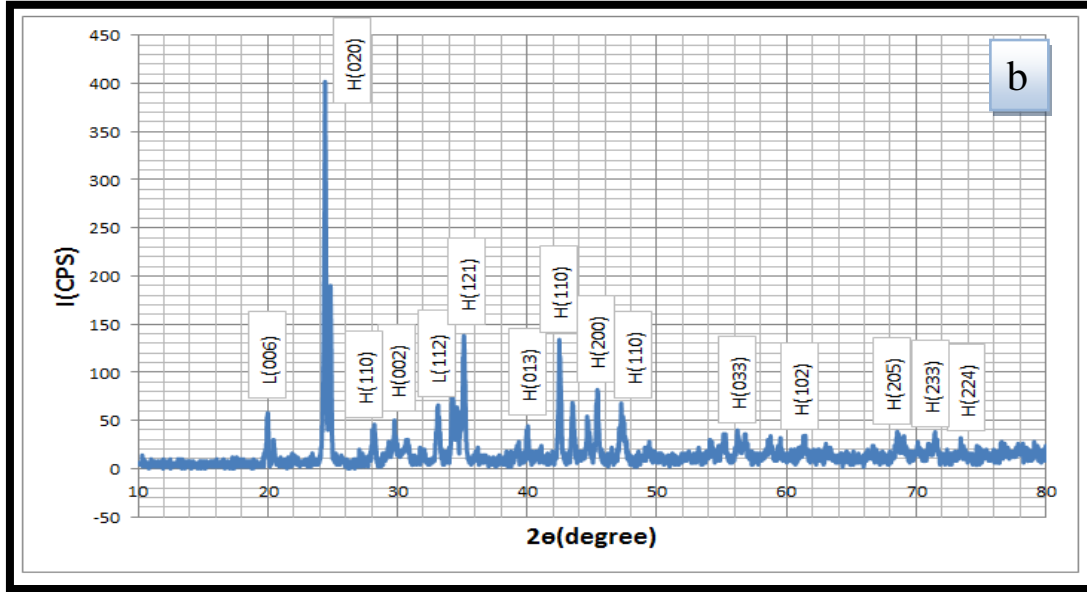
4-2-4 تأثير طرائق التحضير المختلفة على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$

تمت دراسة التركيب البلوري للعينات التي تم تحضيرها بواسطة حيود الأشعة السينية وبثلاث طرق مختلفة (من خلال تفاعل الحالة الصلبة والوصول جل والترسيب بالليزر النبضي) حيث نلاحظ من خلال المخططات اختلاف في شدة القمم و نلاحظ أيضا زيادة في شدة بعض القمم ونقصان في البعض الاخر باختلاف طرائق التحضير وكذلك نلاحظ ازاحة في مواقع القمم وتغير في قيم (2θ)، ومن خلال تحليل (XRD) لاحظنا ان كل العينات كانت ذات تركيب بلوري معيني قائم.

من خلال الشكلان (4-10)، (4-11) نلاحظ مخطط حيود الأشعة السينية لعينات النظام فائق التوصيل (YBCO) التي تم تحضيرها بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وطريقة الوصول جل على التوالي. حيث نلاحظ ان هناك انخفاضا ملحوظا في شدة القمم للينة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة مقارنة بالقمم البارزة بشكل منفصل وواضح للينة المحضرة بطريقة الوصول جل، اذ نلاحظ ان العينة المحضرة بالوصول جل تمتلك الخواص التركيبية المثلى والتي تظهر بصورة جلية من خلال ارتفاع الطور العالي (89.5%) وانخفاض الطور الواطئ مع الشوائب، في حين ان العينة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة اظهرت نقصانا ملحوظا في نسبة الطور العالي (83.3%) وزيادة في نسبة الاطوار الواطئة.



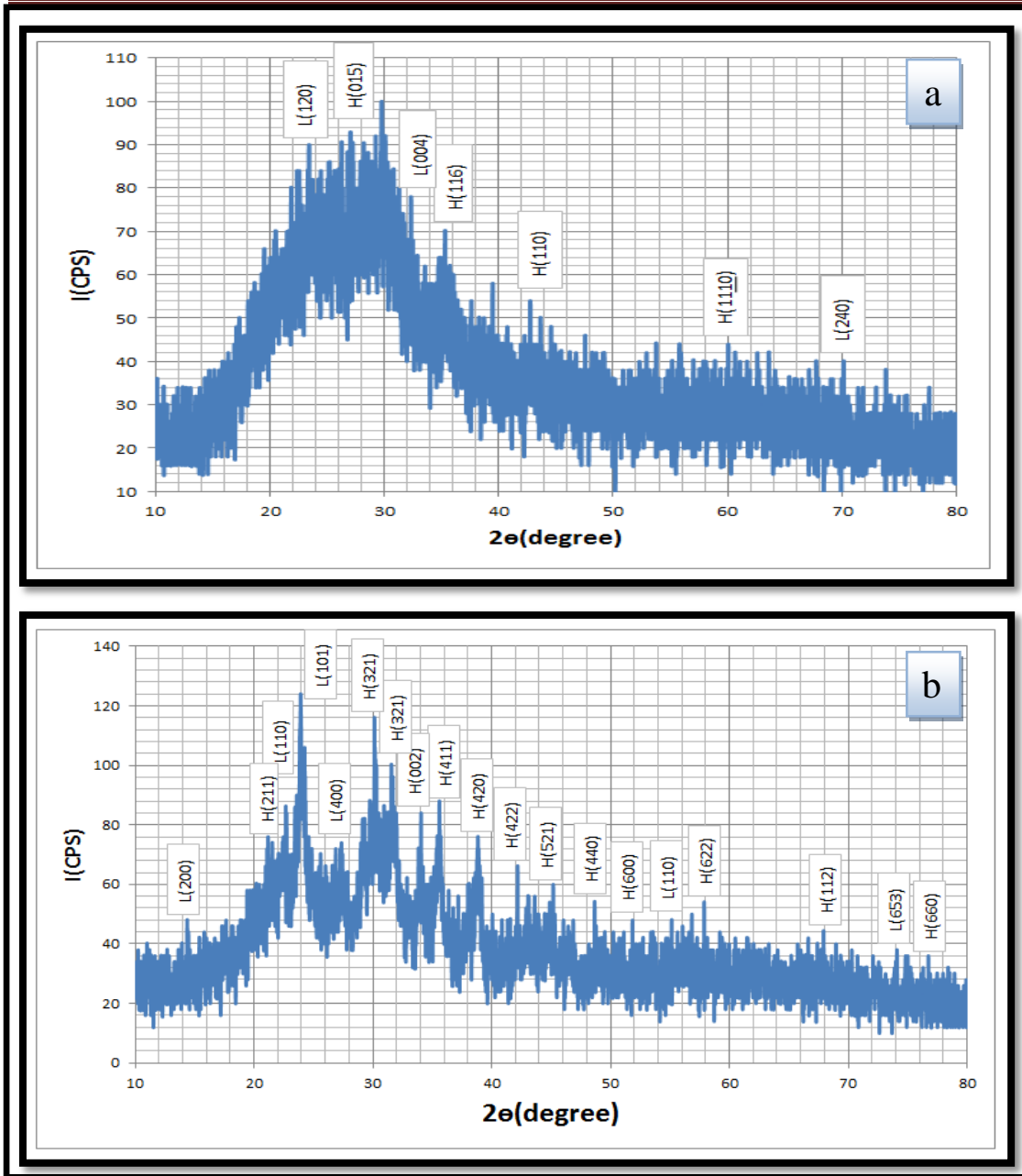
الشكل (4-10) حيود الأشعة السينية للمركب المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة SSR



الشكل (11-4) حيود الأشعة السينية للمركب المحضر بطريقة الصول جل SG

من خلال نمط الحيود للأشعة السينية يتبين ان المركب وبجميع طرائق التحضير له تركيب بلوري معيني قائم (orthorhombic) متعدد الاطوار (Multiphase) حيث وجد ان هناك الطور العالي لدرجة الحرارة الحرجة (H-peak) الذي يمثل الطور ذو النسبة الكبيرة ضمن التركيب والطور الواطئ لدرجة الحرارة الحرجة (L-peak) الذي يمثل النسبة الصغيرة ضمن التركيب البلوري ونسبة قليلة جداً من الشوائب.

الشكل (12-4) يبين مخطط الحيود للأشعة السينية للعينة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي قبل وبعد عملية التلدين، حيث يمثل الشكل (12-4-a) النمط للعينة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي قبل عملية التلدين، وكما بينا سابقاً تم الحصول على نمط متداخل القمم وغير واضح يصعب الحصول منه على التركيب البلوري أو حساب معاملات الشبكة، لذلك تمت عملية التلدين بدرجة حرارة 600 سيليزي ولمدة ساعتين، كما في الشكل (12-4-b) وكان هنالك تحسن ملحوظ في التركيب البلوري للغشاء بعد حصول عملية التلدين مقارنة بنتائج ما قبل التلدين، حيث نلاحظ ان العينة بعد التلدين أنتجت مركباً منتظماً بشكل أفضل ونسبة الطور العالي فيه أعلى ويعود السبب في ذلك إلى ان عملية التلدين التي تمت بعد الترسيب جعلت المعالجة الحرارية تقوم بإزالة الإجهادات المتبقية للتخلص من التشوهات.



الشكل (4-12) حيود الأشعة السينية للمركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$ المحضر بطريقة الترسيب بواسطة الليزر النبضي PLD (a): قبل التلدين (b): بعد التلدين $600^\circ C$

ومن خلال الجدول (4-4) نلاحظ انخفاضاً حاداً في الطور العالي (68.4%) للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي مع زيادة كبيرة في الطور الواطئ مقارنة بالعينات المحضرة بالطرائق الأخرى، وكذلك زيادة في معاملات الشبكة (a,b) مع نقصان في طول المحور (c) والذي انعكس على النقصان في النسبة (c/a) وكذلك نقصان الكثافة التي يمكن ان يفسر على اساس الزيادة في حجم وحدة الخلية، كما نلاحظ من خلاله ان سلوك العينة المحضرة بطريقة الترسيب بواسطة

الليزر النبضي كانت ذات اثر سلبي في الخواص التركيبية وهذا واضح في تغير ثوابت الشبيكة والنسبة (c/a) وكذلك الكثافة، ان التغير في ثوابت الشبيكة لهذه العينات ممكن يشير الى تأثير البيئة المحيطة بظروف التحضير والتي يكون لها اثر كبير في تركيز الاوكسجين والذي يؤدي الى تغير في الاطوار ومعاملات الشبيكة في المركبات فائقة التوصيل [175].

الجدول (4-4) يبين نسب الاطوار ومعاملات الشبيكة و (c/a) والكثافة لعينات النظام (YBCO)

الطريقة	a (A°)	b (A°)	c (A°)	c/a	V (A°) ³	d _m ($\frac{g}{cm^3}$)	V _{ph} (high) %	V _{ph(low)} % + impur%	Cryst. Size (nm)
S.S.R.	3.521	3.543	12.60	3.5808	157.28	6.9506	%83.3	%16.7	51.029
S.G.	3.493	3.523	12.62	3.6137	155.33	7.0377	%89.5	%10.5	12.332
P.L.D.	3.522	3.562	12.48	3.5440	156.59	6.9813	%68.4	%32.6	35.033

نلاحظ من الجدول، ان هناك تناقصاً في معاملات الشبيكة (a,b) للعينة المحضرة بطريقة الصول جل مقارنة بالطرائق الاخرى، والذي انعكس على انخفاض الحجم لوحدة الخلية وزيادة عامل الرص (c/a) وبالتالي زيادة الكثافة، وممكن ان تعزى هذه السلوكية الى اختلاف طريقة التحضير وظروفه والذان يسببان تغيراً في معاملات الشبيكة التي تؤدي الى زيادة تكون الطور العالي على حساب تكون الاطوار الواطئة والشوائب والتي نعتقد ان سببها هو ظروف التحضير والتي من الممكن ان يكون لها الاثر الكبير في خواص العينات الناتجة من حيث (الحجم الحبيبي للمسحوق، واسلوب الخلط والطحن، ودرجة حرارة التلييد، وطول مدة التلييد)، حيث ان تأثير درجة حرارة التلييد وطول مدته لا يقتصر فقط على امكانية توليد شقوق مجهرية في العينة ولكن ايضاً ممكن ان يصل الى حالة اقرب الى الذوبانية والتي تعمل على دعم نمو الاطوار الواطئة والشوائب على حساب تكون الطور العالي وتشكيله، ولذلك فان درجة حرارة التلييد ومدته تكون من العوامل الحرجة في انتاج عينات ذات الاطوار العالية. وقد اثبت ان افضل درجة حرارة التلييد هي درجة الحرارة القريبة من نقطة الانصهار [85]. واخيراً ممكن ان نقول ان العينة المحضرة بطريقة الصول جل تعد الامثل من حيث الخواص التركيبية بالمقارنة مع طرائق التحضير الاخرى.

4-3 نتائج فحوصات المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة الحرجة Results Of Electrical Resistivity & Critical Temperature

ان المقاومة الكهربائية بوصفها كدالة لدرجة الحرارة هي واحدة من أهم خصائص المادة والتي تعطينا مؤشراً جيداً في تحديد قيمة درجة حرارة الانتقال الحرجة (T_c) ومؤشراً لطبيعة العلاقة بين حبيبات المادة. تعد عملية التفاعل لاقتزان وازدواج الالكترونات (أزواج كوبر) ضرورية لحدوث الانتقال فائق التوصيل اي الحصول على درجة الحرارة الحرجة (T_c)، وفي حالة التدهور من الممكن ان يصبح هذا التفاعل اضعف ورنين التنفق أقل خلال مراكز التوضع على طول المحور (c) بين طبقات (CuO) وعبر الطبقات الاخرى في المركب، ويعود السبب الى ان عملية التنفق تحدث عند شروط معينة منها ان النقل عبر طبقات (CuO) ثنائية الابعاد (2D) يجب ان تكون مناسبة لإنتاج كثافة الكترونية كافية عند مستوى فيرمي، وان فجوة الطاقة الصغيرة يجب ان تكون قد تشكلت، وان الامتداد والمط في اواصر (Cu-O) والتقلبات في ازدواج الفونون يجب ان تكون واطئة والانتقال في البعد الثنائي (2D) يجب ان لا يكبح، واخيراً يجب ان تكون اواصر (Cu-O) مرتبة ومنظمة. ومن الجدير بالذكر ان اعلى آلية انتقال تحدث عندما يكون رنين التنفق بين طبقات (CuO) خلال مراكز التوضع عبر المحور (c) في اعلى حالاته.

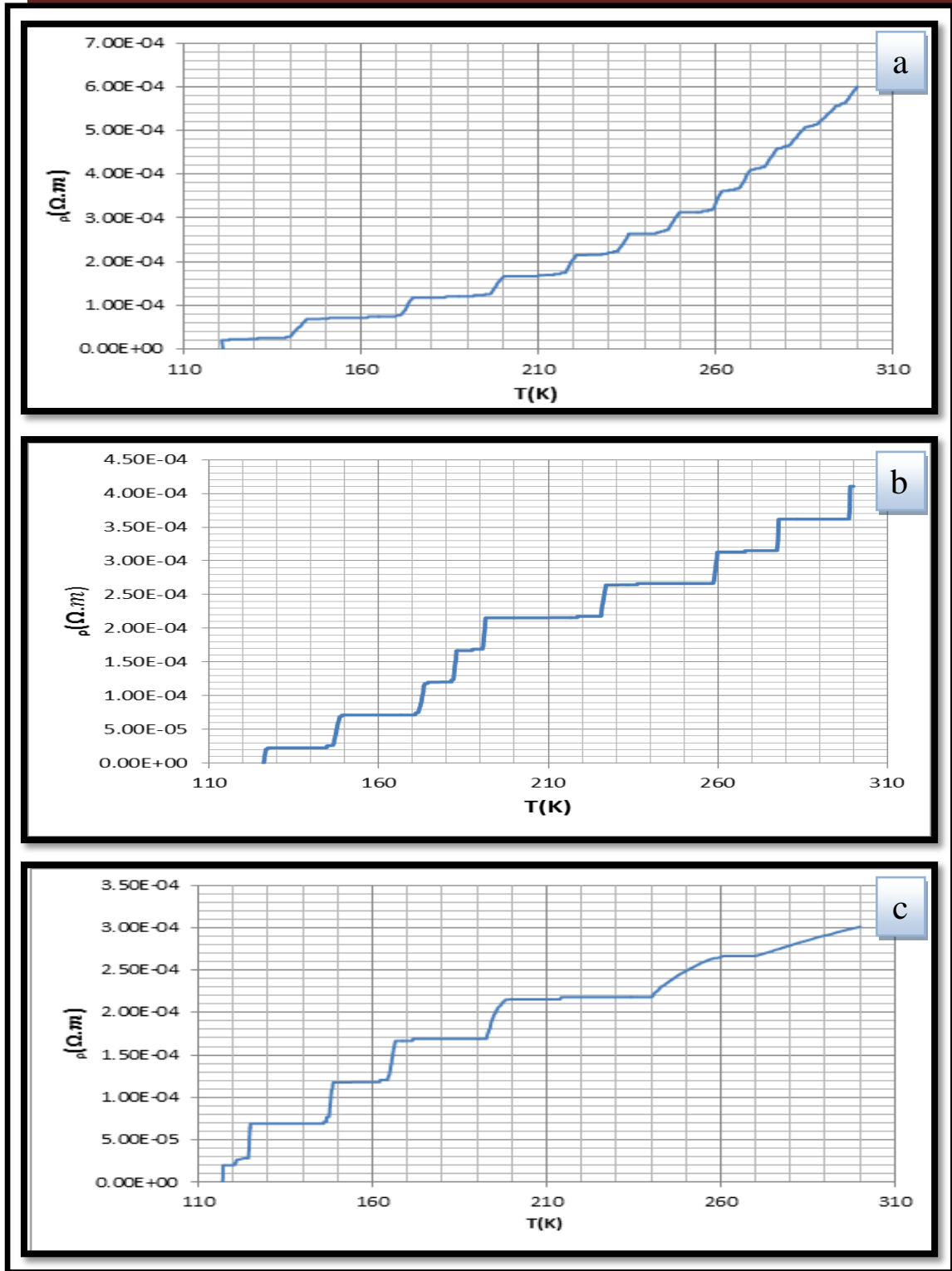
ولكي نوضح سلوكيات درجة حرارة الانتقال الحرجة العالية (T_c -High) في المواد فائقة التوصيل (Cuprates) فان هناك توضيحات عديدة اهمها استطالة المحور (c) بعض الشيء وبقاء الطبقات المستوية من (CuO) دون انحناء او التواء، ولهذا فان انتظام ازدواج الالكترونات الفائقة سوف يتحسن في المواد، وهذا يعزى الى عدم التجانس الصغير وان من المثير للاهتمام ان انتظام الالكترونات الفائقة لا يعني الانتظام التام في الشبكة بل بالعكس فهي تحتاج الى تشوه صغير وان تركيب البيروفسكايت التام للأنظمة (Cuprates) يأتي اما من التشوه الناتج من الاختلاف في حجم الذرات في الجزء المتمركز من الجسم في تركيب شبكة البيروفسكايت، او من المواقع الشاغرة لذرات الاوكسجين [176].

ان نمط انتقال الشحنة وحصول التوصيلية الفائقة في طبقات (CuO) يحصل

عندما تعمل طبقات الاوكسيد المعدني كخزانات للفجوات وان التغير في اتران الشحنة في طبقات الاوكسيد المعدني تتوازن خلال عملية خلق او فناء الفجوات في طبقات (CuO) خلال التفاعل ($Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+3} + hole$)، ولهذا فان توازن الشحنة في طبقات الاوكسيد المعدني اذا كان مضطرباً باي طريقة مثل ادخال ذرات اضافية من الاوكسجين فان هذا يؤدي الى تغير محتوى الفجوات في طبقات (CuO) ولذلك يؤثر على قيمة (T_c) على الخواص فائقة التوصيل [177]، بالإضافة الى ان العمليات الكيميائية لطبقات خزن الشحنات عادة ممكن ان تحور او تعدل بوساطة بعض العيوب البلورية مثل ذرات الأوكسجين البينية او فراغات الاوكسجين، والتي سوف تغير من حالات الاشغال الالكترونية في حزمة التوصيل وبالنتيجة في عدد الالكترونات في الطبقات الموصلة لأوكسيد النحاس، ولهذا فان الاشغال الالكتروني في حزمة طاقة التوصيل للبلورة مهم جداً في الحالات فائقة التوصيل. والنتيجة المستخلصة هي انه ليس هناك توضيح شامل او متفق عليه لسلوكيات المواد فائقة التوصيل. ولكن ممكن ان نضيف ان السبب في تغير درجة حرارة الانتقال الحرجة هو التغير في توزيع كثافة الفجوات (او كثافة الالكترونات الفائقة التوصيل المكافئة) والتي غالباً ما تكون ناتجة من اختلاف ظروف وطرائق التحضير التي تعد هي المفتاح الالهم لفهم خواص (HTSC) [178].

1-3-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Hg Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{8+\delta}$

من خلال الشكل (13-4)، الذي يوضح سلوك المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة لعينة المركب $Hg Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{8+\delta}$ والمحضرة بالطرائق الثلاث (a-تفاعل الحالة الصلبة و b-الصول جل و c-الترسيب بالليزر النبضي)، حيث نلاحظ ان جميع العينات تكون ذات سلوك معدني في المنطقة التي تسبق ($T_{c(onset)}$) والتي عندها ظهر سلوك فائقة التوصيل وبكل طرائق التحضير، كما نلاحظ اختلاف درجات الحرارة الحرجة للعينات المحضرة للمركب نفسه باختلاف طرائق التحضير.



الشكل (4-13): العلاقة بين المقاومة و T_c للمركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$ المحضر بطريقة (a) تفاعل الحالة الصلبة SSR (b): الصول جل SG (c): الترسيب بالليزر النبضي PLD حيث نلاحظ ارتفاع درجة الحرارة الحرجة للنموذج المحضر بطريقة الصول جل ($126^\circ K$) مقارنة بالنماذج المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ($121^\circ K$) وطريقة الترسيب بالليزر النبضي ($117^\circ K$)، وكما موضحة في الجدول (4-5).

ويعود السبب الرئيس لزيادة الدرجة الحرجة للعينات المحضرة بطريقة الصول جل الى أن قيمة كل من محتوى الاوكسجين ونسبة الطور العالي للمركب المحضر بهذه الطريقة هما الاكبر قيمة إذا ما تمت مقارنتهما بالقيمة نفسها للمركب المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وطريقة الترسيب بالليزر النبضي.

الجدول (4-5) يبين نسب الاطوار ودرجة الحرارة الحرجة وفجوة الطاقة ومحتوى

الايوكسجين لعينات المركب $Hg Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{8+\delta}$ المحضرة بثلاث طرائق مختلفة

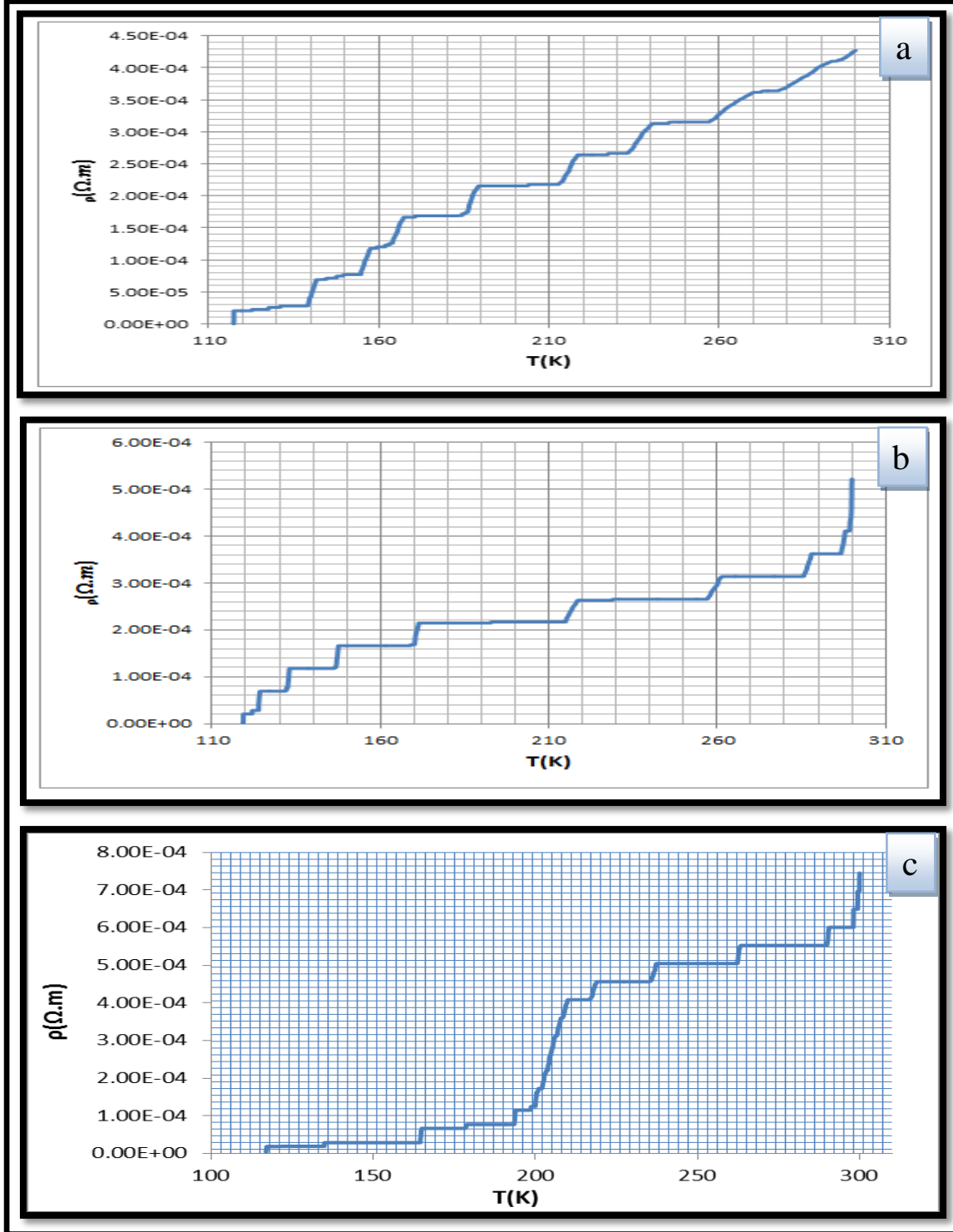
الطريقة	V_{ph} (high) %	$V_{ph(low)}$ % + Impur%	$T_{C(off)}$ (°K)	$T_{C(on)}$ (°K)	ΔT_c (°K)	$T_{C(mid)}$ (°K)	E_g (eV)	δ
S.S.R.	%81.8	%18.2	121	124	3	122.5	0.03684	0.4991
S.G.	%88.5	%11.5	126	131	5	128.5	0.03836	0.5737
P.L.D.	%75.4	%24.6	117	122	5	119.5	0.03562	0.4315

وكذلك نلاحظ زيادة في عرض الانتقال (ΔT_c) لكل من SG و PLD مقارنة SSR والذي ممكن ان يعزى الى الحالة المختلطة من الطور العالي والاطوار الواطئة مع هيمنة الطور العالي (Hg-1223)، وان زيادة عرض الانتقال يشير الى ان التيار الفائق اما انتقل خلال اطوار متعددة فائقة التوصيل او خلال طور منفرد ذي حبيبات فائقة التوصيل ذات خلل في الازدواج. اما الاختلاف في سلوك العينات من حيث انخفاض درجة الحرارة الحرجة لكل من SSR و PLD مقارنة بطريقة الصول جل SG والتي تنعكس على نقصان فجوة الطاقة ويمكن أن يعزى إلى انخفاض الطور العالي والزيادة في اطوار أخرى وهذا يتفق مع النتائج التي حصلنا عليها من (XRD).

2-3-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Bi_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$

يوضح الشكل (4-14) سلوك المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة لعينات المركب $Bi Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$ والمحضرة بطرائق مختلفة (a) تفاعل الحالة الصلبة (b) الصول جل (c) والترسيب بالليزر النبضي، حيث نلاحظ في هذا الشكل ان جميع النماذج كانت مقاومتها الكهربائية تتناقص مع نقصان درجة الحرارة في المنطقة التي تسبق ($T_{c(onset)}$) التي عندها تتحول المادة من حالتها الطبيعية الى الحالة فائقة التوصيل، اي ذات سلوك معدني. مع ملاحظة ان الانتقال

الى الحالة فائقة التوصيل لجميع العينات المحضرة كان بعدة خطوات والتي يعزى سبب انتقالاتها المتعددة الى تعدد الاطوار المتكونة في العينة والى وجود بعض الشوائب والعيوب البلورية في العينات. [179]



الشكل(14-4): العلاقة بين المقاومة و T_c للمركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ المحضر بطريقة (a) تفاعل الحالة الصلبة SSR (b): الصول جل SG (c): الترسيب بالليزر النبضي PLD

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها من فحص المجسات الاربعة تم تحديد درجات الحرارة الحرجة المحضرة بالطرائق الثلاث، وقد تبين أن أعلى درجة حرارة حرجة هي للعينة المحضرة بطريقة الصول جل حيث بلغت (121°K) والتي كان لها اعلى نسبة من الطور العالي مقارنة بالعينات المحضرة بالطرائق الاخرى وكذلك ارتفاع قيمة فجوة الطاقة، تليها درجة الحرارة الحرجة للعينة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة إذ بلغت (118°K)، ومن ثم العينة التي تم تحضيرها بطريقة الترسيب بالليزر النبضي التي بلغت (116.5°K)، وكما مبين في الجدول (4-6). ويعود السبب لذلك التباين الى الاختلاف الملحوظ في نسبة الطور العالي لدرجة الحرارة الذي تم قياسه من فحص حيود الاشعة السينية.

الجدول (4-6) يبين نسب الاطوار ودرجة الحرارة الحرجة وفجوة الطاقة ومحتوى

الايوكسجين لعينات المركب $\text{BiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ المحضرة بثلاث طرائق مختلفة

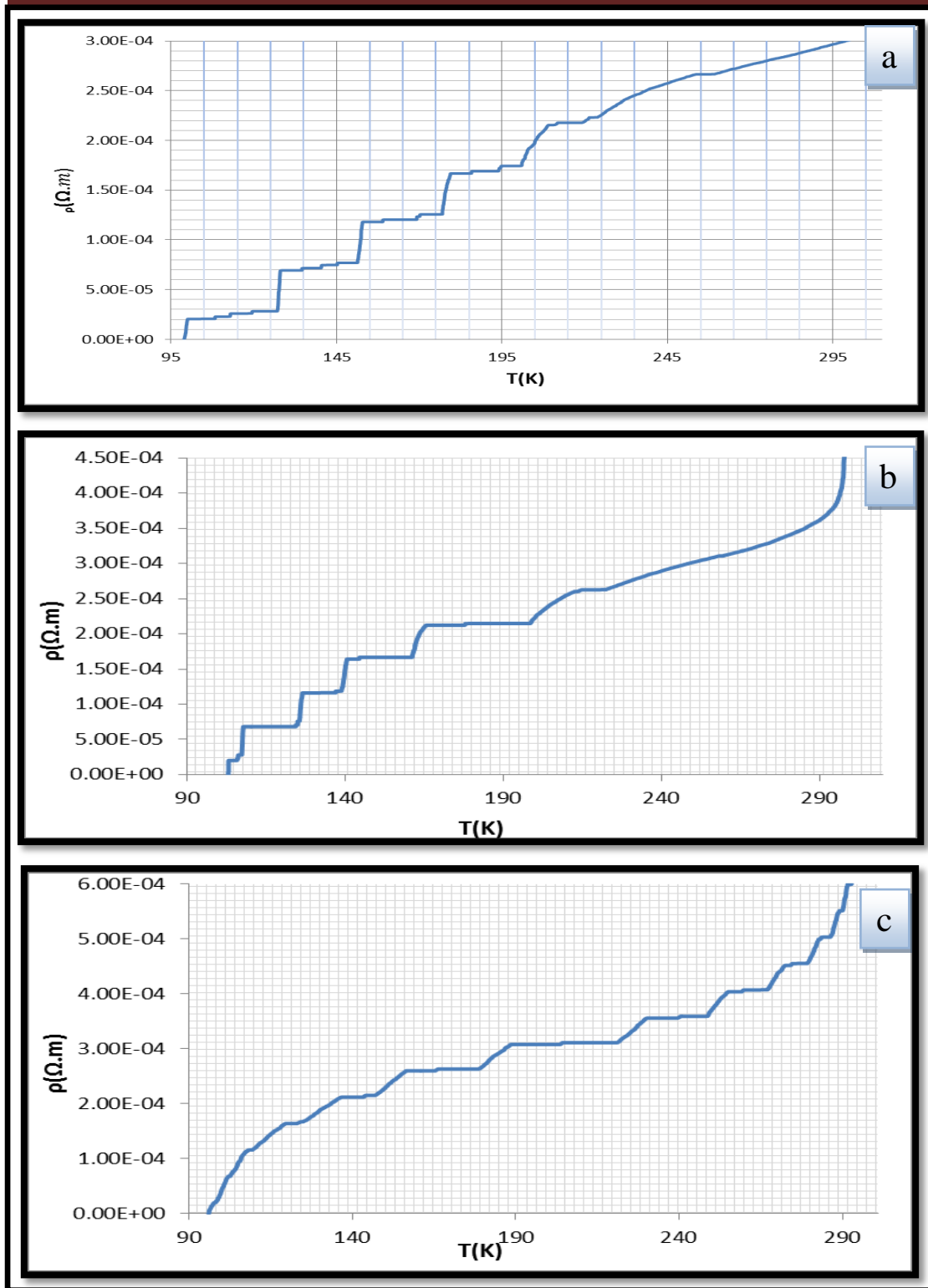
الطريقة	V_{ph} (high) %	$V_{ph(low)}$ % + Impur%	$T_{C(off)}$ (°K)	$T_{C(on)}$ (°K)	ΔT_c (°K)	$T_{C(mid)}$ (°K)	E_g (eV)	δ
S.S.R.	%80.3	%19.7	118	121	3	119.5	0.03592	0.4203
S.G.	%90.6	%9.4	121	124	3	122.5	0.03684	0.4639
P.L.D.	%72.2	%27.8	116.5	117	0.5	116.75	0.03546	0.4197

كما نلاحظ من خلال الجدول ان هناك زيادة ملحوظة ومميزة في تركيز الاوكسجين والتي اظهرت اعلى قيمة مقارنة بالعينات المحضرة بالطرائق الاخرى، والذي انعكس في الحصول على درجة حرارة انتقال حرجة اعلى من درجة الحرارة الحرجة للعينات المحضرة بطريقتي تفاعل الحالة الصلبة والترسيب بالليزر النبضي، والتي يرجع سبب انخفاضها الى اختلاف طرائق التحضير وظروفه وهذه الحالة ممكن ان تسبب تغييراً في التركيب وهذا التغيير ممكن ان يؤدي الى نشوء عيوب نقطية في الشبكة والتي ممكن ان تتجمع معاً على شكل مجموعات عنقودية مشكلة عيوباً في التراص والتي ممكن ان تسهل عملية تكون الشوائب وتتوي الاطوار الواطئة ولذلك يحدث نقصان في قيمة درجة حرارة الانتقال الحرجة [180]، كما نلاحظ ان عرض الانتقال (ΔT_c) كانت ذات قيم صغيرة جداً للعينة المحضرة بطريقة الترسيب

بالليزر النبضي والذي يدل على تجانس العينة اكثر من بقية العينات المحضرة من الطرائق الاخرى، ويرجع السبب في هذا السلوك الى احتواء العينات على الاطوار الواطئة والشوائب وبنسب متباينة [31]، كما ان الزيادة في درجة حرارة الانتقال الحرجة للعينات المحضرة بطريقة الصول جل ممكن ان يعزى الى حالة من الترابط القوي وزيادة مساحة الاتصال بين الحبيبات خلال عملية التلييد والتي ينتج عنها نقصان المسامية [181]، ونتيجة للزيادة في درجة حرارة الانتقال الحرجة تزداد قيمة فجوة الطاقة لهذه العينة.

3-3-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$

في الشكل (15-4) الذي يمثل سلوك المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة لعينات المركب $Pb_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$ المحضر بطريقة (a) تفاعل الحالة الصلبة (b) الصول جل (c) والترسيب بالليزر النبضي، حيث نلاحظ من الشكل ان جميع العينات كانت ذات سلوك معدني في المنطقة التي تسبق $(T_{c(onset)})$ والتي عندها تبدأ العينة بالتحول الى الحالة فائقة التوصيل. لم يختلف هذا المركب عن المركبات الاخرى في كون أن طريقة الصول جل تمكننا من الحصول على أعلى درجة حرارة حرجة وبالتالي اعلى فجوة طاقة نتيجة ارتفاع نسبة محتوى الاوكسجين في العينة مقارنة بالعينات الاخرى المحضرة بطرائق مختلفة، حيث بلغت قيمة درجة حرارة الانتقال الحرجة للنموذج المحضر بطريقة الصول جل نحو (103 K) تليها درجة الحرارة الحرجة للعينة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة إذ بلغت نحو (99 K) ومن ثم العينة التي تم قياسها بطريقة الغشاء المرسب بالليزر النبضي والتي بلغت نحو (96 K) ، حيث تم إدراج النتائج في الجدول (7-4)، والذي يظهر فيه اختلاف في درجات حرارة الانتقال الحرجة للعينات المحضرة باختلاف طرائق التحضير وظروفه.



الشكل (4-15): العلاقة بين المقاومة و T_c للمركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$ المحضر بطريقة (a) تفاعل الحالة الصلبة (b): الصول جل (c): الترسيب بالليزر النبضي نلاحظ من خلال الجدول (4-7)، انخفاضاً في درجة الحرارة الحرجة لكل من العينات المحضرة بطريقتي تفاعل الحالة الصلبة والترسيب بالليزر النبضي على التوالي مقارنة بدرجة الحرارة الحرجة للعينات المحضرة بطريقة الصول جل، وان السبب

في انخفاض درجة الحرارة الحرجة وبصورة عشوائية يرجع الى الانخفاض في الطور العالي (Pb-2223) والمصحوب بظهور الاطوار غير المرغوب بها والتي تؤدي دوراً مهماً في زيادة الروابط الضعيفة بين الحبيبات حيث ان هذه الاطوار غير المرغوبة والشوائب تتموضع بصورة رئيسة بين الحبيبات فائقة التوصيل وتمنع الأزواج الفائقة من التدفق والسريان [182]، بالإضافة الى امكانية حدوث عدم تشبع التركيب بالأوكسجين والذي يعمل تغيراً في الفراغات بين طبقات (CuO) ولهذا فأنها تؤثر على انتقال الشحنة الى طبقات (CuO) [183]، والتي على الاغلب تميل الى حالة النقصان في الفجوات والذي ينعكس على حالة النقصان العشوائية في درجة حرارة الانتقال الحرجة.

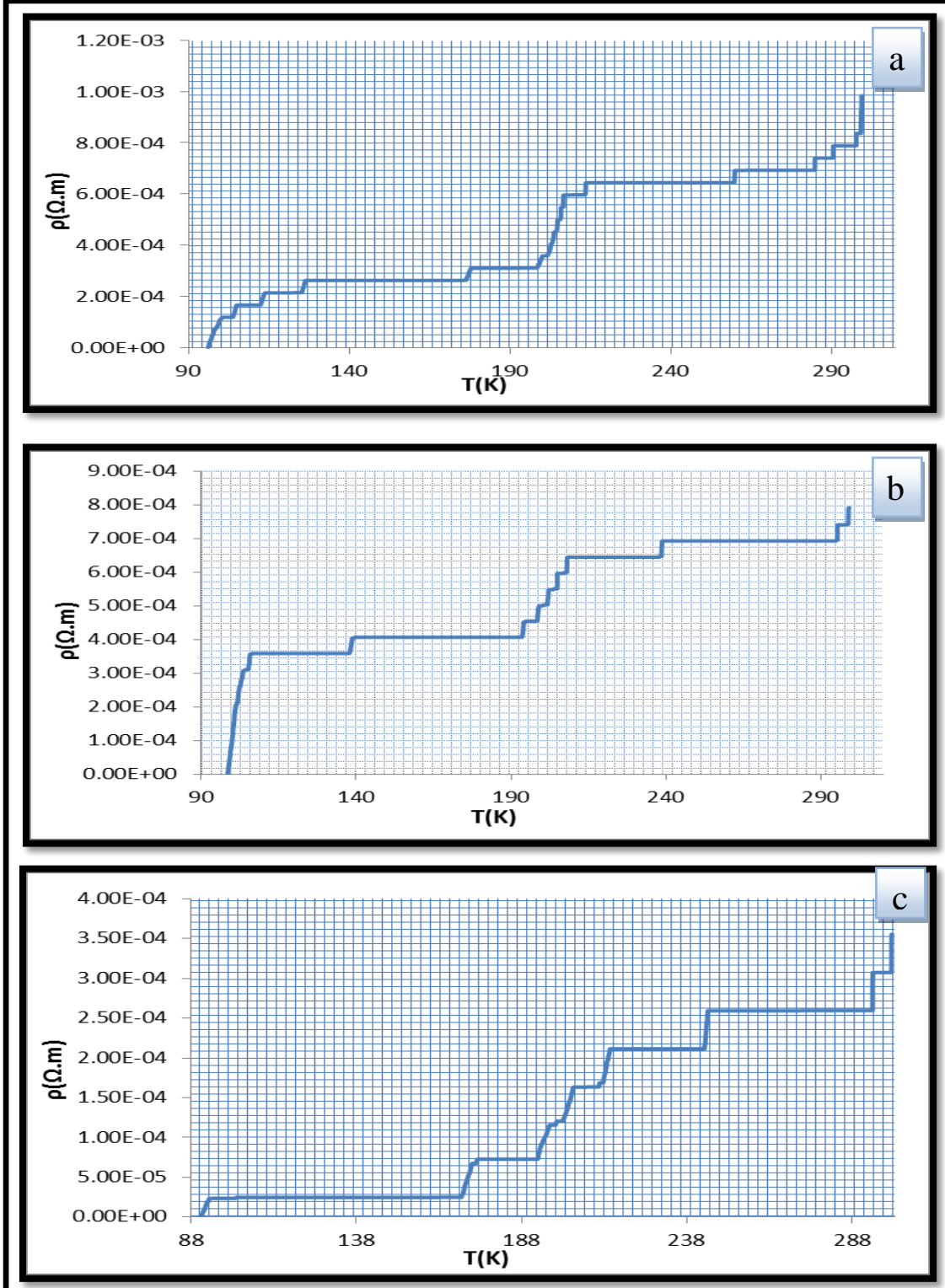
الجدول (4-7) يبين نسب الاطوار ودرجة الحرارة الحرجة وفجوة الطاقة ومحتوى الاوكسجين لعينات المركب $Pb_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$ المحضرة بثلاث طرائق مختلفة

الطريقة	V_{ph} (high) %	$V_{ph(low)}$ % + Impur%	$T_{C(off)}$ (°K)	$T_{C(on)}$ (°K)	ΔT_c (°K)	$T_{C(mid)}$ (°K)	E_g (eV)	δ
S.S.R.	%84.6	%13.4	99	102	3	100.5	0.03014	0.2426
S.G.	%89.2	%10.8	103	107	4	105	0.03135	0.3643
P.L.D.	%77.4	%22.6	96	103	7	99.5	0.02922	0.1249

كما نلاحظ من خلال الجدول (4-7) ان هناك اتساعاً في عرض الانتقال (ΔT_c) للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي والذي يكون صفة ملحوظة في المواد فائقة التوصيل ذات درجة الحرارة العالية متعددة الاطوار وتفسر هذه الحالة بعدة اسباب وهي التشتت عند الحدود الحبيبية، والذي يعزى الى الكبت او اعاقاة التوصيل الفائق وكذلك بسبب التشتت الذي يحصل داخل الحبيبية الواحدة، حيث ان هناك نوعين لطبيعة الانتقال فائق التوصيل احدهما هو الانتقال داخل الحبيبات، والآخر هو الانتقال على سطح الحبيبات علماً ان درجة حرارة الانتقال الحرجة داخل الحبيبات هي اوطأ من درجة حرارة الانتقال بين الحبيبات. ونلاحظ ان افضل عينة كانت المحضرة بطريقة الصول جل حيث لامتلاكها اعلى قيمة لمحتوى الاوكسجين ونسبة الطور العالي وبالتالي لها اعلى فجوة طاقة .

4-3-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$

الشكل (4-16) يوضح سلوك المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة، حيث نلاحظ ان جميع العينات كانت ذات سلوك معدني عند تحولها الى الحالة فائقة التوصيل.



الشكل (4-16): العلاقة بين المقاومة و T_c للمركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$ المحضر بطريقة (a) تفاعل الحالة الصلبة SSR (b): الصول جل SG (c): الترسيب بالليزر النبضي PLD

نلاحظ من خلال الشكل (4-16-a,b,c) ان السبب في الهبوط المفاجئ في المقاومة لجميع العينات باختلاف طرائق التحضير هو امكانية ان تعمل الشوائب والاطوار الثانوية الاخرى على اضافة مستويات طاقة اخرى في طبقات (CuO) والتي تترايط مع المستوي (CuO) مسببة تراطط بين المستويين لخلق الاكسيتون. لقد أظهر هذا المركب تباين في درجات الحرارة الحرجة للعينات المحضرة بالطرائق الثلاث، فكانت أعلى درجة حرارة حرجة هي للينة المحضرة بطريقة الصول جل حيث بلغت نحو (98.5°K) تليها درجة الحرارة الحرجة للينة المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة إذ بلغت نحو (96°K) ومن ثم العينة التي تم تحضيرها كغشاء مرسب بالليزر النبضي والتي بلغت نحو (91°K). ان الاختلاف في درجات الحرارة الحرجة للعينات المحضرة ممكن ان يعزى الى نسبة تكون الحبيبات فائقة التوصيل داخل العينة وكذلك نسبة تكون الشوائب والعيوب داخل التركيب البلوري والتي تكون محكومة بظروف التحضير والتشكيل ودرجة حرارة وزمن التلييد وبالتالي الى اختلاف طرائق التحضير. ومن خلال الجدول (4-8) نلاحظ ان العينة المحضرة بطريقة الصول جل كان لها اعلى درجة حرارة انتقال مقارنة بالطرائق الاخرى.

الجدول (4-8) يبين نسب الاطوار ودرجة الحرارة الحرجة وفجوة الطاقة ومحتوى

الايوكسجين لعينات المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$ المحضرة بثلاث طرائق مختلفة

الطريقة	V_{ph} (high) %	$V_{ph(low)}$ % + Impur%	$T_{C(off)}$ (°K)	$T_{C(on)}$ (°K)	ΔT_c (°K)	$T_{C(mid)}$ (°K)	E_g (eV)	δ
S.S.R.	%83.3	%16.7	96	103	7	99.5	0.02922	0.0714
S.G.	%89.5	%10.5	98.5	105	6.5	101.75	0.02998	0.1932
P.L.D.	%68.4	%32.6	91	96	5	93.5	0.02770	0.0542

حيث يرجع سبب هذا الارتفاع لدرجة الحرارة الحرجة للينة المحضرة بطريقة الصول جل الى امتلاكها النسبة الكبرى من الطور العالي ونسبة قليلة من الطور الواطئ، وكذلك امتلاكها فجوة طاقة عالية، بالإضافة الى زيادة تركيز الاوكسجين مقارنة بالعينات المحضرة من الطرائق الاخرى، وهذه دلالة على ظروف وطريقة التحضير كانت ذات تأثير ايجابي من حيث دعمها لزيادة تشكيل الطور العالي

وبالتالي زيادة درجة الحرارة الحرجة [184].

على العموم فان حدوث حالة الانتقال الى التوصيلية الفائقة يكمن في كون العينة ذات طبيعة حبيبية والتي تكون لها مركبتان: الاولى، ان الحبيبات فائقة التوصيل توفر مساراً او قناة لانتقال التيار الفائق وان مدى او حجم هذه المركبة محدود وهو $(T_{c(onset)} < T < T_{c(offset)})$. اما الثانية، فهي الروابط الضعيفة (جوزيفسون) والتي هي بطبيعتها ليست فائقة التوصيل والسبب سواء هذه الروابط تكون ايضاً ضعيفة او درجة الحرارة تكون اعلى من درجة حرارة الانتقال للحرجة للرابط نفسه، وعلى اي حال فان الانخفاض والتدهور في درجة الحرارة الحرجة يعزى الى ان مدى المركبة الاولى يكون غير كافي لتوفير مسار سالك للأزواج الفائقة، وفي العينة التي تكون فيها درجة حرارة الانتقال الحرجة اعلى ما يمكن فهذا يعني ان الحبيبات فائقة التوصيل والروابط الضعيفة (جوزيفسون) قد وفرت مساراً سالكاً للأزواج الفائقة، اما بالنسبة لعرض الانتقال فان العرض الكبير يشير الى ان التيار الفائق، اما انتقل خلال اطوار متعددة فائقة التوصيل او انتقل خلال طور منفرد ذي حبيبات فائقة التوصيل ذات ازدواج سيئ جداً. [185,186]

وبرأينا نرى ان لطريقة التحضير والمعالجة الحرارية تأثيران كبيران في الحصول على درجة حرارة انتقال حرجة عالية والتي لها الدور الكبير في زيادة درجة التبلور وكذلك زيادة معدل قطر الحبيبة الذي يرتبط مع نمو الطور العالي والذي يوفر استقراراً ثرموداينميكياً، ومن الممكن توضيح الزيادة التي تحصل في درجة الحرارة الحرجة من وجهة نظر المعالجة الحرارية وهي كالاتي: عند زيادة الحرارة الممتصة من قبل الذرات في المسحوق فان هذه الذرات ستتفاعل فيما بينها مؤدية الى تشكيل عناقيد وهذه العناقيد تتصادم مع بعضها مشكلة عناقيد كبيرة وثابتة ثرموداينميكياً وكذلك تزداد اعدادها بالإضافة الى حجمها، وهذا يؤدي الى زيادة في تحركية العناقيد، وبالتالي تؤدي الى زيادة درجة التبلور حيث ان تشكيل العناقيد يمثل شكلاً اخر من اشكال التبلور، وهذا يؤدي بالمحصلة الى الزيادة في درجة حرارة الانتقال الحرجة.

4-4 نتائج فحوصات الخواص العزلية (Results Of Dielectric Properties Tests)

تختلف الخواص العزلية في المواد الصلبة بشكل كبير بتغير المادة، حيث يكون تغييرها كدالة لكل من درجة الحرارة، وتردد المجال المطبق، والتركيب البلوري، والرطوبة، وغيرها من العوامل الخارجية. والتي من الممكن ان تكون فيها الاستجابة خطية او غير خطية. [187]

تُعد الخواص العزلية مهمة لكل من العوازل الكهربائية واشباه الموصلات، فعندما يوضع عازل كهربائي في مجال كهربائي خارجي فإن هذا المجال (اذا كان ضعيفاً) يسبب استقطاباً يتغير خطياً مع المجال، وان ثابت التناسب يحدد ثابت العزل الكهربائي، وان الاهمية تشمل كلا المجالين الساكن والمتغير مع الزمن وان ثابت العزل من الممكن ان يعتمد على تردد المجال الخارجي. [188,189]

تمتلك العوازل الكهربائية عدداً قليلاً جداً من الالكترونات الحرة للمشاركة في التوصيلية الكهربائية الطبيعية، ولذلك فان لها خواص كهربائية مميزة بسبب قابلية المجال الكهربائي على استقطاب المادة لخلق دايبولات كهربائية، ولهذا فان المواد الجزيئية العازلة تدعى بالجزيئات غير القطبية، بالإضافة الى ظهور الدايبول في المادة بوجود المجال، لذا فان وجود الدايبول ممكن ان يكون صفة دائمية للتركيب الجزيئي. [190,191] لقياس الخواص العزلية للعينات تم الاعتماد على تحليل الممانعة باستخدام الجهاز (LCR-Meter) ولمدى تردد (50Hz-1MHz) وعند درجة حرارة الغرفة، وقد شملت القياسات كل من (ثابت العزل الحقيقي ϵ' ، وثابت العزل الخيالي ϵ'' ، وظل الفقد العزلي $(\tan\delta)$ ، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة $(\sigma_{a.c})$). وبالاعتماد على استعمال المعادلات (3-10 الى 3-12).

4-4-1 ثابت العزل الحقيقي:

يعطي الجزء الحقيقي لثابت العازل (ϵ') مقدار جزء الطاقة المخزون ضمن المادة عند تعرضها الى مجال كهربائي خارجي. يمثل السلوك العام لثابت العزل الحقيقي (ϵ') في المواد الصلبة بنقصان قيمته عند زيادة تردد المجال الكهربائي

المسلط، وفي الانظمة الحالية(التي تحت الدراسة) فإن قيم ثابت العزل الحقيقي وعند تردد(50Hz) تكون عالية وتتغير بتغير عدد طبقات النحاس والتردد[35]، حيث يعطي الجزء الحقيقي من ثابت العزل مقدار الجزء المخزون من الطاقة ضمن المادة عند تعرضها الى مجال كهربائي متناوب وتخزن داخل الحبيبات (Intra-granular sites) (وهو المكان الاكثر احتمالاً)، اما المواقع بين الحبيبات فتكون ذات اتجاهات عشوائية بحيث يكون مجموع زخوم الدايبولات مساوياً للصفر[192,193].

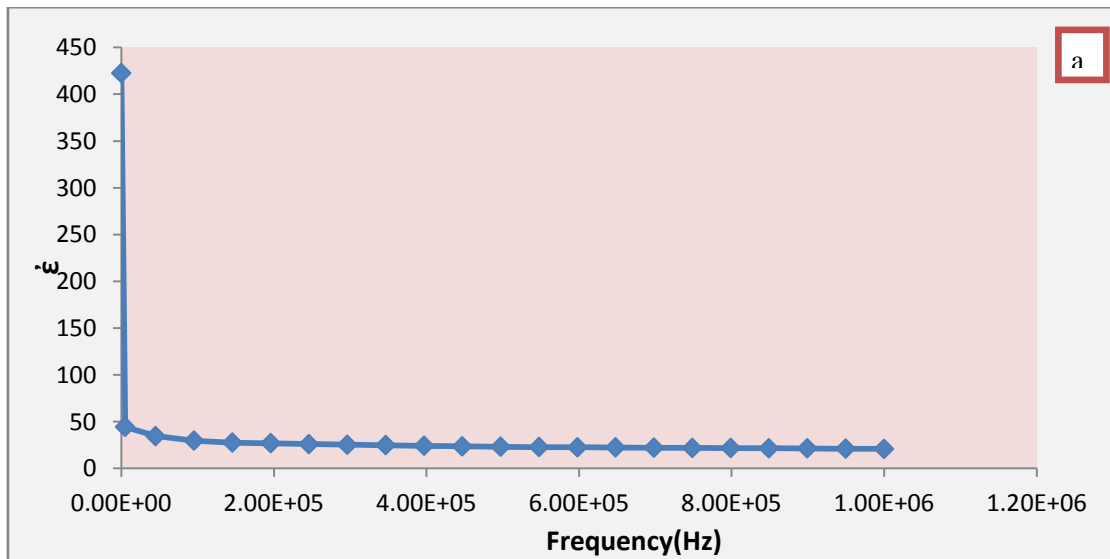
يلاحظ ان ثابت العزل الحقيقي يتغير كدالة لتردد المجال الكهربائي المسلط لجميع العينات تحت الدراسة، كما نلاحظ نقصان ثابت العزل الحقيقي مع ازدياد التردد للمجال الكهربائي المسلط، اما القيمة الابتدائية لثابت العزل الحقيقي في المواد القطبية فتكون عالية، ولكنها بزيادة التردد تبدأ بالانخفاض، بسبب تأخر استجابة الدايبولات لمتابعة التغير في المجال الكهربائي المسلط عند الترددات العالية، اي عدم قدرة الدايبول على متابعة التغير في المجال الكهربائي المسلط، ومن الممكن ان يعزى تغير ثابت العزل الحقيقي الى طبيعة المادة ضمن المستويات الموصلة والتغير في حاملات الشحنة ، فعندما تنتقل حاملات الشحنة (ضمن المستويات الموصلة) تغير مواقعها عن مواقع اتزانها ولهذا ممكن ان تؤدي الى تولد متسعة ثنائية.

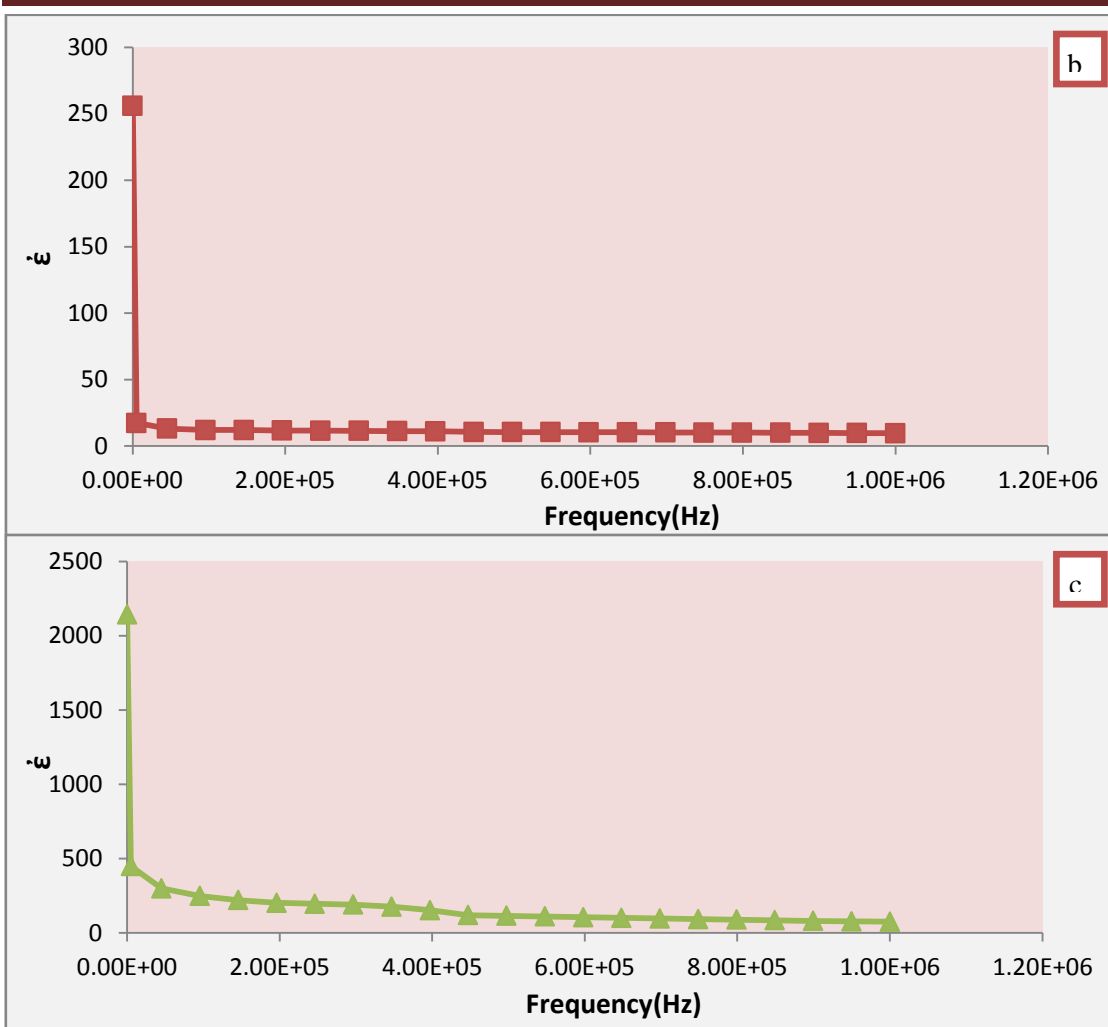
يلاحظ ان قيم ثابت العزل الحقيقي في الترددات دون(10KHZ) هي محصلة لجميع انواع الاستقطاب (الايوني، الدوراني، الاتجاهي، الالكتروني)[187]، ولهذا فان مقدار ثابت العزل الحقيقي يكون ذات قيمة عالية حيث ان ثنائيات الاقطاب تأخذ الوقت الكافي لتدوير نفسها باتجاه المجال الكهربائي المسلط، وكذلك تأتي هذه القيمة العالية من نسبة الاستقطاب البيني العالية التي تظهر خصوصاً في المواد السيراميكية، وتظهر نتيجة العيوب في التشكيل او من الفراغات او بسبب الاطوار المنفصلة الناشئة داخل المادة او نتيجة عدم التجانس في العينة، حيث انها تمثل مجموعة كبيرة من الشحنات تتراكم عند العيوب البلورية او الفراغات التي تؤدي الى تراكم موضعي للشحنات وتعمل على حث شحنات معاكسة في الجهة الاخرى مؤدية الى نشوء دايبولات [193]، وهذا لا يقتصر على ذرة او جزيئة واحدة بل تمتد الى مناطق كبيرة في المادة، وان كمية كبيرة من الشحنات الفراغية سوف تحتاج الى تردد

صغير لجعل زمن الاسترخاء مقارباً الى الصفر، وبالتالي فان مديات هذا النوع من الاستقطاب سوف تتلاشى عند تردد لا يتجاوز (10KHZ) ثم يلاحظ بعدها الهبوط الحاد لثابت العزل الحقيقي، حيث لا تستطيع ثنائيات الاقطاب اللحاق بتغيرات المجال الكهربائي المسلط، وكذلك فانه عند الترددات العالية يظهر ثابت العزل الحقيقي للقيم نفسها حيث يصبح ثابت الزمن للإشارة المطبقة أقل بكثير من ثابت الزمن لاستقطاب الدايبولات، فتظهر المادة بأقل استقطاب. لذا يعزى استقرار قيم ثابت العزل عند الترددات العالية الى زوال تأثير كلٍ من الاستقطاب الاتجاهي والأيوني واقتصار الاستقطاب الكلي على الاستقطاب الالكتروني والذي لا يتغير مع التردد.

1-4-1-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Hg Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$

يلاحظ من خلال الشكل (4-17) تأثير طرائق التحضير (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لعينات نظام (HBCCO) عند تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد ولمدى (50Hz-1MHz) عند درجة حرارة الغرفة. حيث يلاحظ تغير ثابت العزل الحقيقي بتغير تردد المجال الكهربائي المسلط، كما نلاحظ انخفاض قيمة ثابت العزل الحقيقي كلما زادت قيمة تردد المجال الكهربائي المسلط لجميع العينات باختلاف طرائق التحضير.

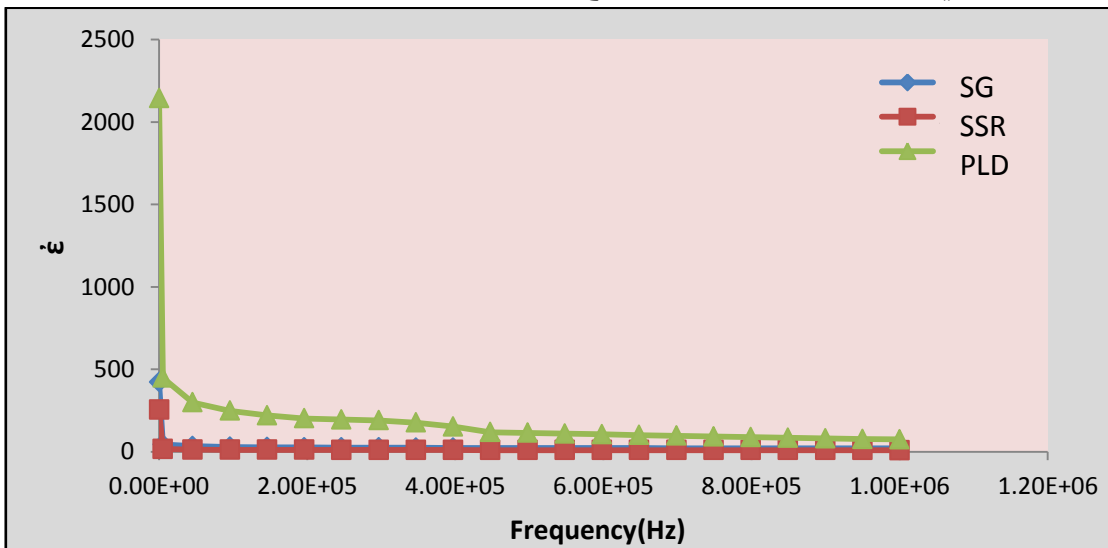




الشكل (4-17) تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد لعينات نظام (HBCCO) وباستخدام طريقة
 a-تفاعل الحالة الصلبة SSR b-الوصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

ومن خلال الشكل (4-18) تم مقارنة طرائق التحضير الثلاث عند تغير ثابت

العزل الحقيقي كدالة للتردد، وكما موضح.



الشكل (4-18) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

حيث نلاحظ من خلال الشكل (18-4)، انه في حالة الترددات الواطئة (دون 10KHz) ان قيم ثابت العزل الحقيقي تكون ذات قيم عالية بطريقة الترسيب بالليزر النبضي مقارنة بالطرائق الاخرى، حيث ان هذه القيم العالية ممكن ان تكون نتيجة العيوب في التشكيل او بسبب النسب العالية من الاطوار المتعددة والذي يتفق مع تحليل نتائج (XRD)، بالإضافة الى ذلك تزداد الاستقطابية عند الترددات الواطئة لان جميع آليات الاستقطاب تعمل، وبالتالي زيادة ثابت العزل الحقيقي. ومن خلال الجدول (9-4) حيث يوضح قيم ثابت العزل الحقيقي لعينات نظام (HBCCO) عند كل من التردد (50Hz) و (1MHz) وكما مبين.

الجدول (9-4) قيم ثابت العزل الحقيقي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (HBCCO)

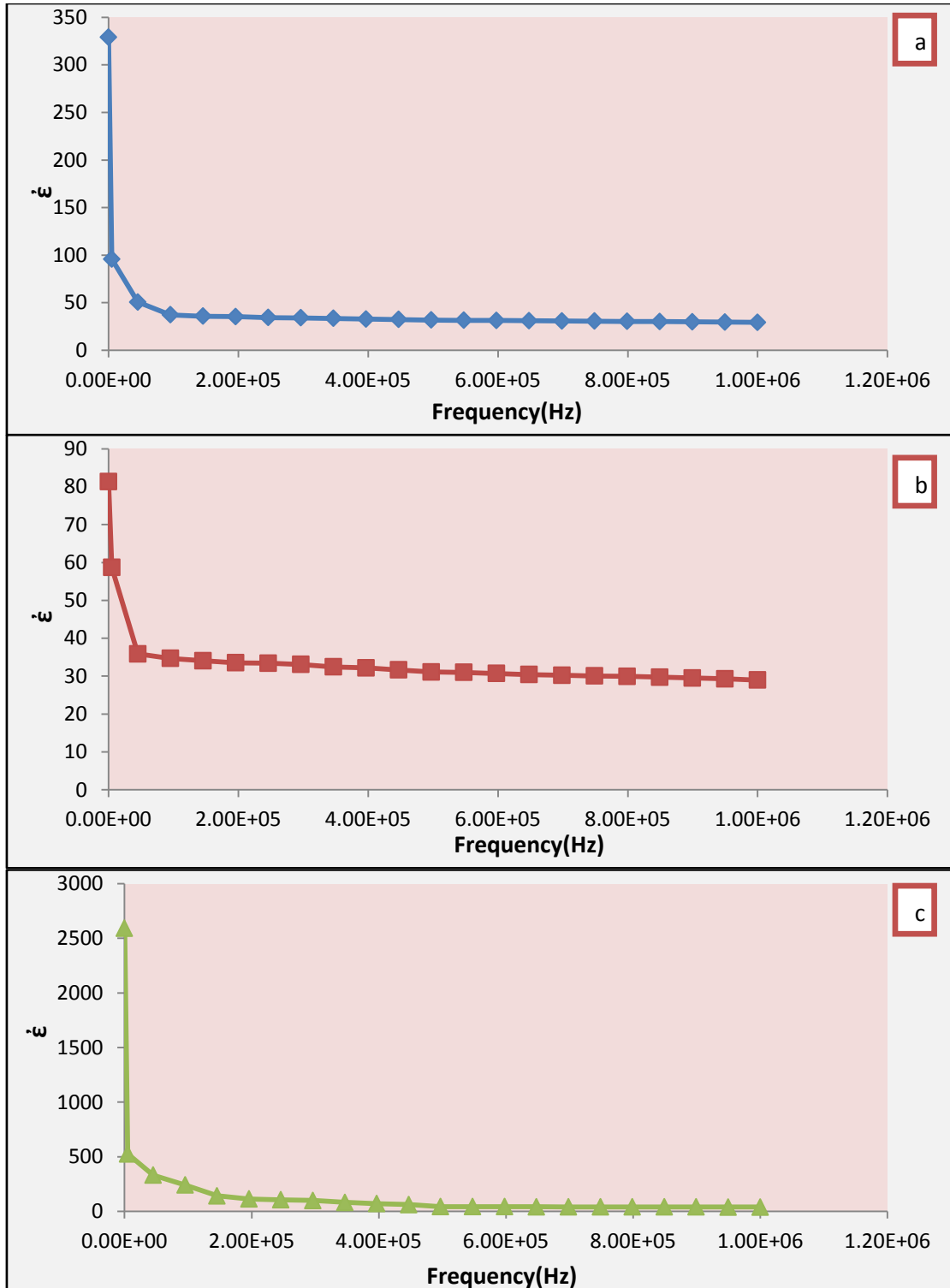
الطريقة	ϵ at (50 Hz)	ϵ at (1MHz)
SSR	422.5859153	20.83552485
SG	255.9643024	9.66120551
PLD	2143.2965993	75.4759157

كما نلاحظ انه في التردد (1MHz) هناك تغيرات عشوائية في قيم ثابت العزل الحقيقي، حيث ان قيم ثابت العزل الحقيقي عند التردد (50Hz) تكون اكبر من قيمته عند التردد (1MHz) ولطريقة التحضير نفسها، [40] ويرجع السبب في هذا السلوك الى تغير طبيعة المادة والتغير في نسب الأطوار المتكونة من الشوائب ومدى تكون العيوب في المادة، حيث ان التباين في قيمة ثابت العزل الحقيقي عند الترددات العالية هو النقصان في آليات الاستقطاب المشاركة حيث ان تغير طريقة التحضير للمركب نفسه ربما سوف تعمل على زيادة عدد الفجوات داخل العينة التي تعمل على التباين في تأثير آليات الاستقطاب، وبالتالي حدوث تباين في قيم ثابت العزل الكهربائي.

2-1-4-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$

من خلال الشكل (19-4) نلاحظ تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد لعينات نظام (BBCCO) باستخدام a- طريقة تفاعل الحالة الصلبة و b- طريقة الصول جل

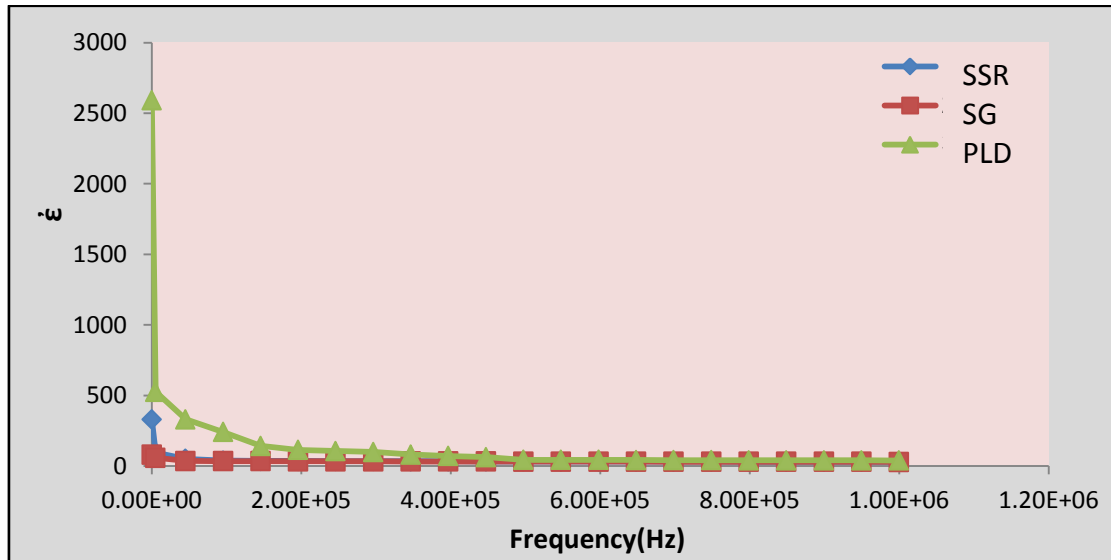
و c- طريقة الترسيب بالليزر النبضي وكما موضحة ادناه.



الشكل (4-19) تغيير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد لعينات نظام (BBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة SSR b-الوصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

ومن خلال الشكل (4-20) تم رسم مخطط توضيحي مقارنة بين هذه الطرائق المختلفة لمعرفة مدى الاختلاف بين طرائق التحضير لنفس المركب وتأثيره على

تغير مقدار ثابت العزل الحقيقية بتغير المجال الكهربائي المسلط.



الشكل (4-20) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

نلاحظ من خلال مخطط المقارنة اختلاف واضح بين طرائق التحضير عند نفس الترددات، حيث نلاحظ انخفاضاً في قيم ثابت العزل الحقيقي لطريقتي الصول جل وتفاعل الحالة الصلبة وبصورة ملحوظة مقارنة بالعينة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وبالخصوص في حالة الترددات الواطئة (دون 10KHz) والسبب يعود هنا الى ان طريقة تحضير SSR و SG ممكن ان تعمل على تعديل التركيب وتجانسه وإمكانية نقصان العيوب داخل المادة التي تخفض كثيراً من حدوث الية الاستقطاب البيئي التي لها الاثر الاكبر في المواد السيراميكية. ومن خلال الجدول (4-10) وضح هذا الاختلاف في قيم ثابت العزل بتغير طرائق التحضير.

الجدول (4-10) قيم ثابت العزل الحقيقي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (BBCCO)

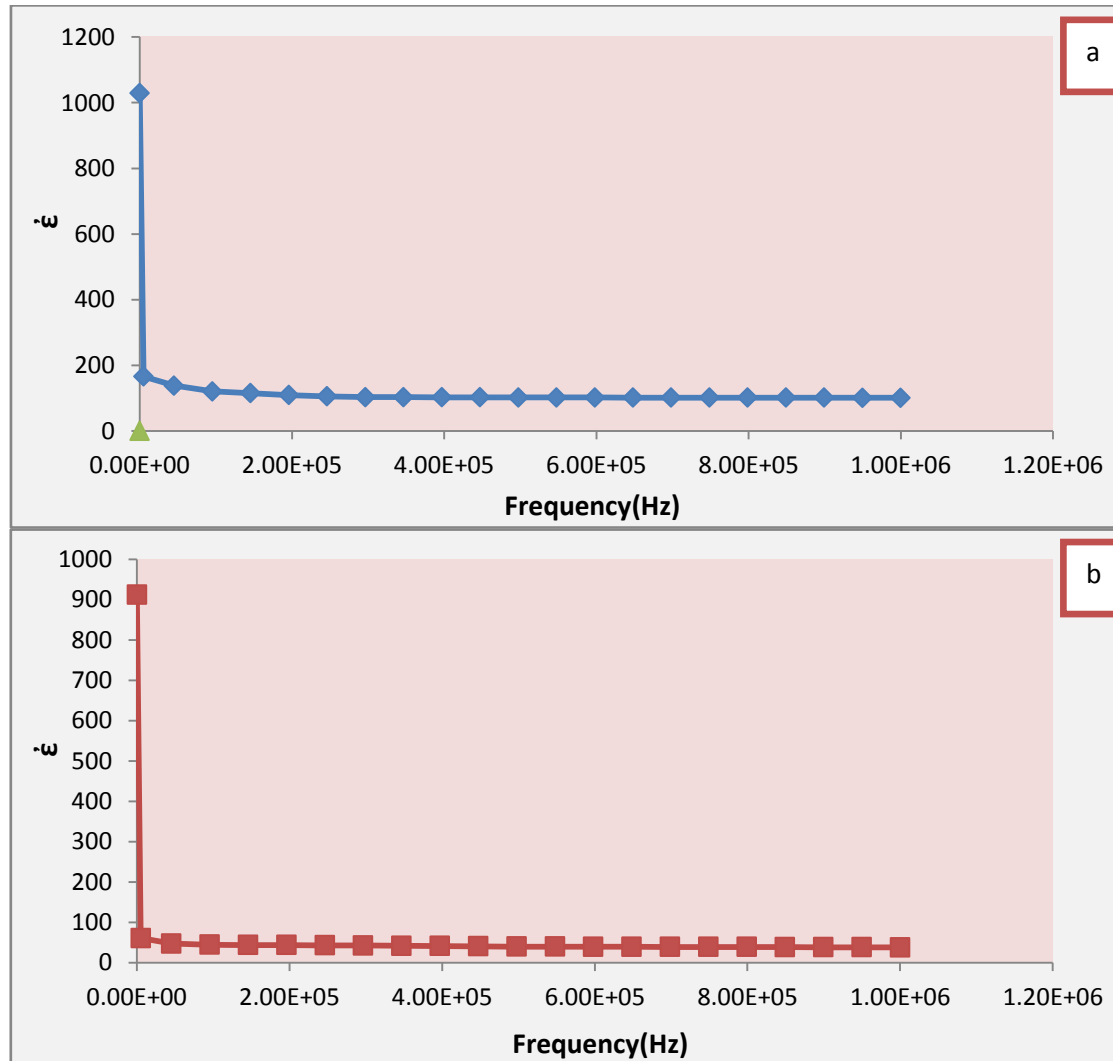
الطريقة	ϵ at (50 Hz)	ϵ at (1MHz)
SSR	329.146929	29.3558458
SG	81.3443866	28.9514952
PLD	2592.46531	39.0667999

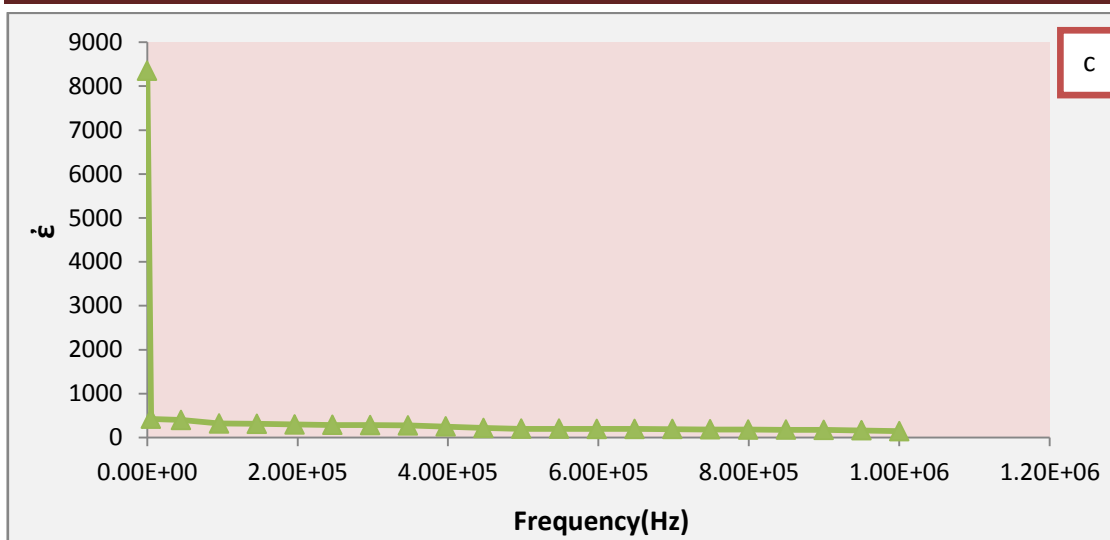
نلاحظ ان قيم ثابت العزل الحقيقي تكون ذات قيم عالية بطريقة الترسيب بالليزر النبضي مقارنة بالطرائق الاخرى، وان التباين في قيمة ثابت العزل الحقيقي للمركب

المحضر بطرائق مختلفة ممكن ان يعزى او يوضح على اساس الانتقال ضمن الحبيبات والذي يؤدي الى زيادة المناطق العازلة بالقرب من الحدود الحبيبية والتي معظمها تحدث بوساطة الفصل بينها [195] ، اما بالنسبة للتردد (1MHz) فإننا نلاحظ انخفاضاً شديداً في ثابت العزل ولجميع الطرائق مقارنة بالعينات عند تردد (50Hz)، وسبب ذلك هو كما بينا سابقاً النقصان في آليات الاستقطاب المشاركة.

3-1-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$

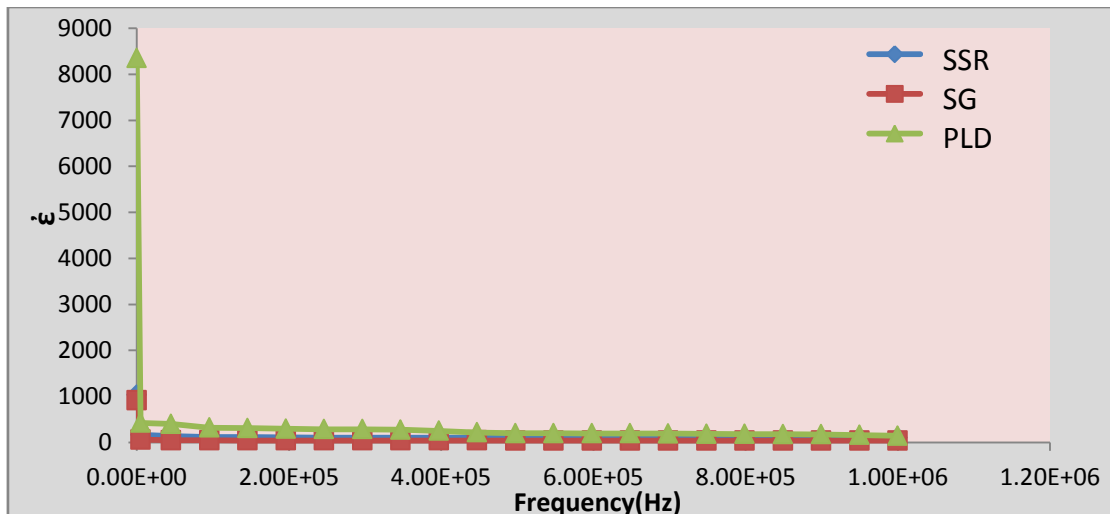
تم توضيح تأثير طرائق التحضير (a- تفاعل الحالة الصلبة b -الوصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لعينات نظام (PBCCO) عند تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة لتردد المجال الكهربائي المسلط ولمديات مختلفة تتراوح بين (50Hz-1MHz) عند درجة حرارة الغرفة، من خلال الشكل (21-4).





الشكل (4-21) تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد لعينات نظام (PBCCO) وباستخدام طريقة **a**-تفاعل الحالة الصلبة SSR **b**-الوصول جل SG **c**-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

ومن خلال الشكل (4-22) تم مقارنة هذه الطرائق المختلفة مع بعضها البعض عند تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد، ولاحظنا ان هناك زيادة واضحة في قيم ثابت العزل الحقيقي للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وبالخصوص عند الترددات (50-10000)Hz بينما تناقص قيمتها في العينات المحضرة بالطرائق الاخرى والسبب يعود هنا الى طريقة التحضير وظروفه والتي من الممكن ان تعمل على تشويه التركيب البلوري وتوليد الاطوار الثانوية والشوائب بالإضافة الى تأثير وجود المسامات والتي تؤدي الى زيادة تأثير آلية الاستقطاب البيئي، وبالتالي تحدث زيادة في ثابت العزل الحقيقي للمادة. [196] ، كما مبين في الجدول (4-11).



الشكل (4-22) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

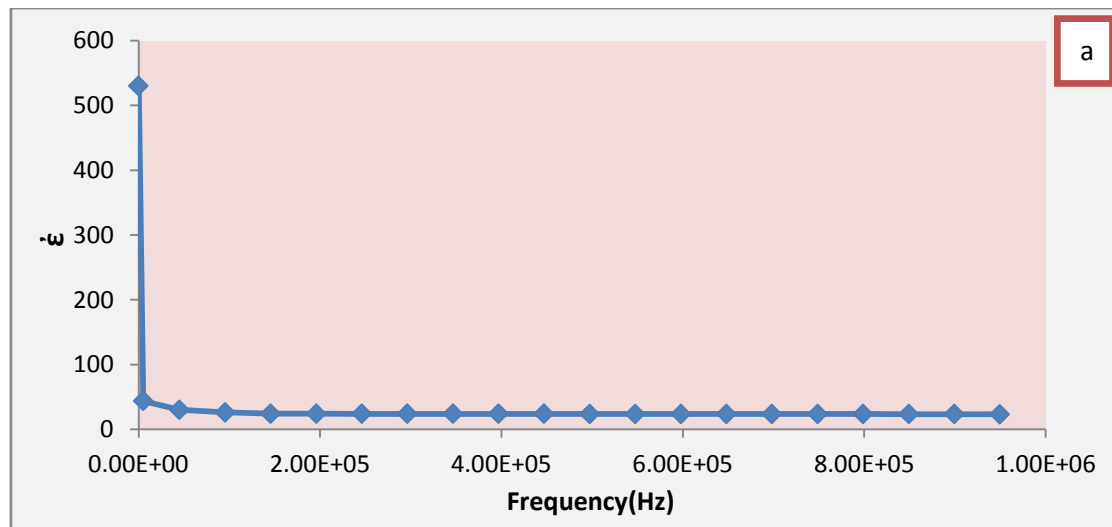
الجدول (4-11) قيم ثابت العزل الحقيقي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (PBCCO)

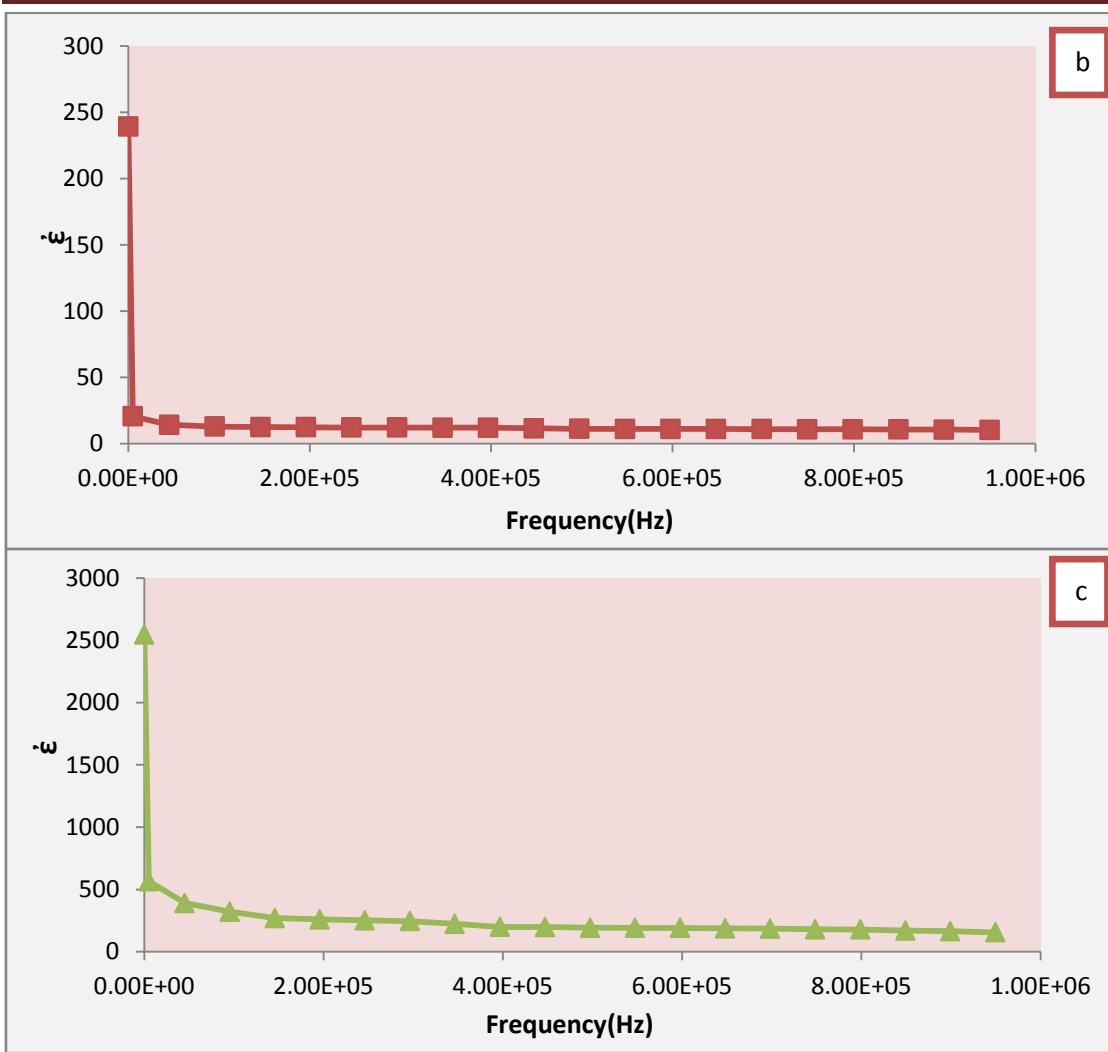
الطريقة	ϵ at (50 Hz)	ϵ at (1MHz)
SSR	1029.33967	101.11689
SG	912.509554	37.92039
PLD	8352.28373	143.71517

كما ان سبب حصول الانخفاض في قيم ثابت العزل الحقيقي في العينات المحضرة بطريقة الصول جل وطريقة تفاعل الحالة الصلبة يعود الى إمكانية نقصان العيوب داخل المادة والتي تخفض كثيراً من حدوث الية الاستقطاب البيني التي لها الاثر الاكبر في المواد السيراميكية، اما في التردد (1MHz) فأنا نلاحظ تناقصاً في قيمة ثابت العزل، وذلك بسبب الغاء عمل بعض اليات الاستقطاب. وكذلك ممكن ان يرجع هذا التباين في قيمة ثابت العزل الى اختلاف نقاط الاتصال بين الاقطاب المعدنية ومستويات فيرمي للعينات السيراميكية حيث ان المعادن تمتلك مستوى فيرمي اعلى من المواد السيراميكية والذي يؤدي الى سريان الشحنات من العينات السيراميكية باتجاه الاقطاب المعدنية.

4-4-1-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$

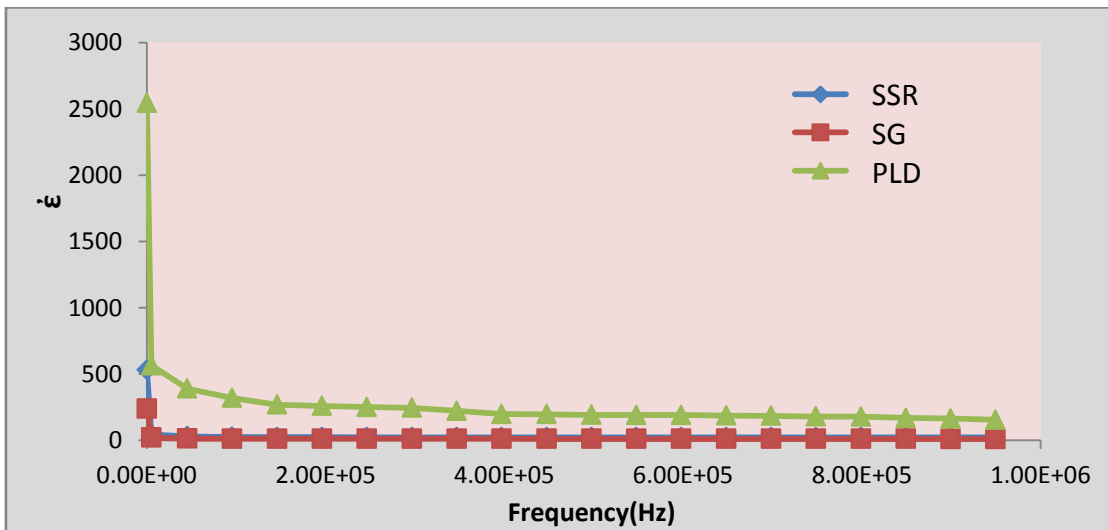
من خلال الشكل (4-23) تم ملاحظة تأثير طرائق التحضير الثلاث لعينات نظام (YBCO) عند تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة لتردد المجال الكهربائي المسلط.





الشكل (4-23) تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد لعينات نظام (YBCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة SSR b-الوصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

كما تم مقارنة هذه الطرائق المختلفة مع بعضها البعض عند تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد من خلال الشكل (4-24).



الشكل (4-24) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

حيث نلاحظ ان هناك انخفاضاً في قيمة ثابت العزل الحقيقي لكل من العينات المحضرة بطريقتي الصول جل وتفاعل الحالة الصلبة في حين تظهر الزيادة الكبيرة والواضحة في العينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي، وكما مبين في الجدول (12-4)، والسبب يعود هنا الى آلية وطريقة التحضير التي من الممكن ان تعمل على تشويه التركيب البلوري وتوليد الاطوار الثانوية والشوائب وهذا يتفق مع فحوصات (XRD) بالإضافة الى تأثير وجود المسامات والعيوب البلورية التي تسبب تغييراً في الحجم المحيط بها وتحويل في المجالات الموضعية، والتي تعمل جميعها على زيادة تأثير آلية الاستقطاب البيئي، لذا تحدث زيادة ثابت العزل الحقيقي للمادة. [197] اما في التردد (1MHz) فأنا نلاحظ تناقصاً في قيمة ثابت العزل وبصورة ملحوظة لجميع العينات باختلاف طرائق التحضير، وذلك بسبب الغاء عمل بعض اليات الاستقطاب.

الجدول (12-4) قيم ثابت العزل الحقيقي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (YBCO)

الطريقة	ϵ at (50 Hz)	ϵ at (1MHz)
SSR	530.2357	23.10614
SG	239.4383	10.42004
PLD	2546.348	154.9733

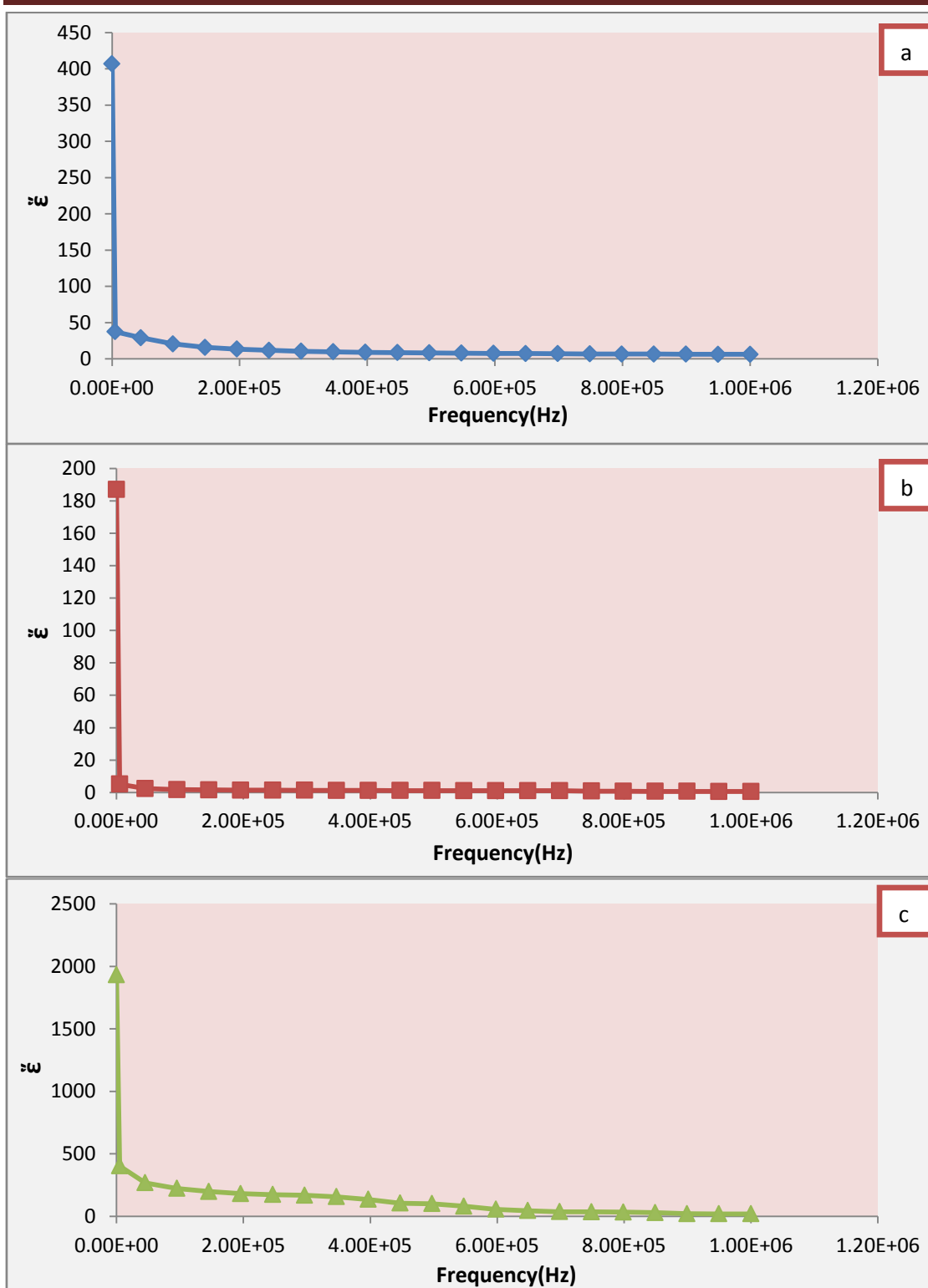
ونلاحظ الزيادة في ثابت العزل الحقيقي بزيادة التردد تقريباً بحدود المدى (5KHz) ثم بعد ذلك يرجع الى السلوك الاعتيادي وهو النقصان بزيادة التردد ويمكن ان يكون هذا السلوك بسبب ان جميع اليات الاستقطاب عملت معاً وبالطريقة المثلى مما ادى الى زيادة في قيمة ثابت العزل وبعدها حصلت حالة الاسترخاء للدايبولات وبدأت تتخفف اليات الاستقطاب العاملة وتتحسر شيئاً فشيئاً وبالتالي حدوث نقصان في ثابت العزل الحقيقي بزيادة التردد ويمكن ان تكون هذه الحالة في سلوكيات الاستقطاب تعود الى وجود نسبة قليلة من الشوائب في العينة الامر الذي يعطي مدى اكبر ومجالاً اوسع للثنائيات للدوران بحرية وللحاق بالمجال من دون اي معرقل.

4-4-2 ثابت العزل الخيالي:

يشير الجزء الخيالي من ثابت العزل الكهربائي الى امتصاص الطاقة وتشتيتها عند الفواصل (الحدود الحبيبية والعيوب الموضعية وتكدس الشحنات الموضعي، وكذلك العيوب البلورية) تحت تأثير المجال الكهربائي المتناوب، حيث نلاحظ ان مقدار ثابت العزل الخيالي يتناقص بزيادة التردد ويعزى ذلك الى اليات الاستقطاب وتوزيعها داخل العينة، كما ويلاحظ سلوك الجزء الخيالي من ثابت العزل كدالة للتردد لعينات المركبات المحضرة، حيث انه بثبوت التردد تحصل زيادة في قيم ثابت العزل الخيالي للعينة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي مقارنة بالعينات المحضرة بطريقتي تفاعل الحالة الصلبة والوصول جل، حيث ممكن ان يعزى ذلك الى زيادة تحركية العيوب البلورية حيث تؤدي الى زيادة في الطاقة المفقودة والمتشتتة نتيجة دوران ثنائيات الاقطاب واحتكاكها مع بعضها وبالتالي زيادة بالفقدان العزلي وزيادة (ع) [187]. واما الانخفاض في مقدار ثابت العزل الخيالي فتعزى الى ان حركة حاملات الشحنة وكثرة عددها خلال المادة ممكن ان تتباطأ عندما تلاقي اي طور في المادة وبسبب وجود وتعدد هذه الاطوار فمن الممكن ان تؤدي الى تناقص الطاقة الممتصة او المتشتتة، ولذلك يحدث تناقصاً في قيمة ثابت العزل الخيالي [40].

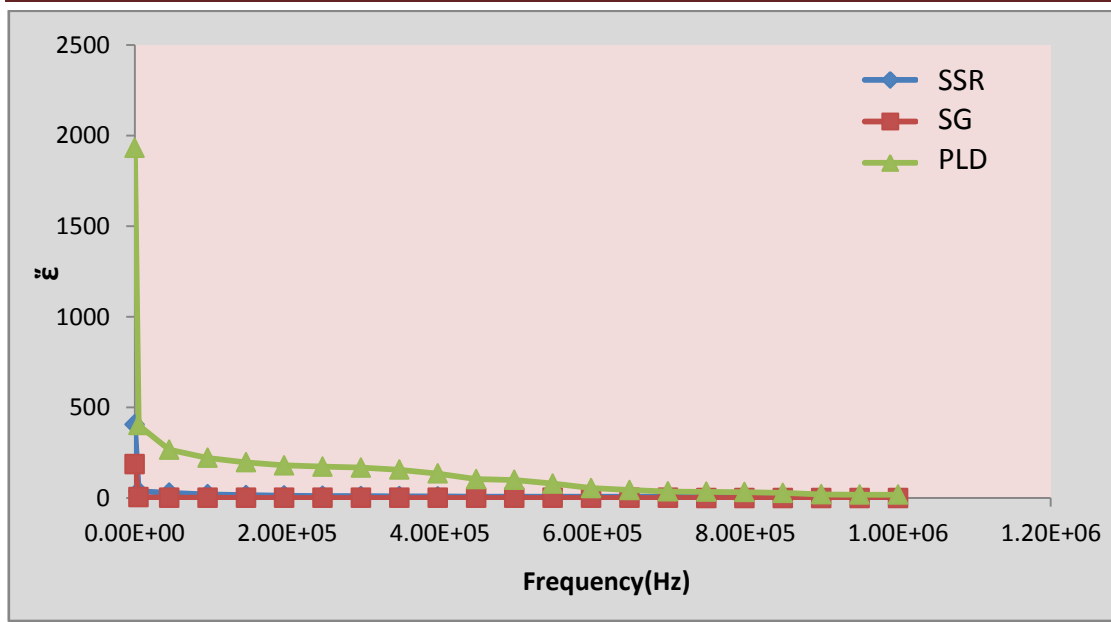
4-4-2-1 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Hg Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$

من خلال الشكل (4-25) ويتأثير طرائق التحضير الثلاث a- تفاعل الحالة الصلبة b - الوصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لنظام (HBCCO)، يلاحظ تغير مقدار ثابت العزل الخيالي بتغير قيمة تردد المجال الكهربائي المسلط ولمدى (50Hz-1MHz) عند درجة حرارة الغرفة، حيث يلاحظ تناقص في مقدار ثابت العزل الخيالي بزيادة تردد المجال الكهربائي المسلط ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير، ويعزى ذلك الى اليات الاستقطاب وتوزيعها داخل العينة.



الشكل (4-25) تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد لعينات نظام (HBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل a-تفاعل b-تفاعل الحالة الصلبة SSR-الوصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

كما تم مقارنة هذه الطرائق الثلاث مع بعضها البعض عند تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد، من خلال الشكل (4-26).



الشكل (4-26) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

حيث نلاحظ من خلال مخطط المقارنة اختلافاً في قيم ثابت العزل الخيالي بصورة كبيرة، وان هناك زيادة في قيم ثابت العزل الخيالي للعيينة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي مقارنة بالعينات المحضرة بطريقتي الصول جل وتفاعل الحالة الصلبة، والذي من الممكن ان يعزى ذلك الى دوران ثنائيات الاقطاب واحتكاكها مع بعضها، او زيادة تحركية العيوب البلورية والتي تؤدي الى زيادة في الطاقة المفقودة.

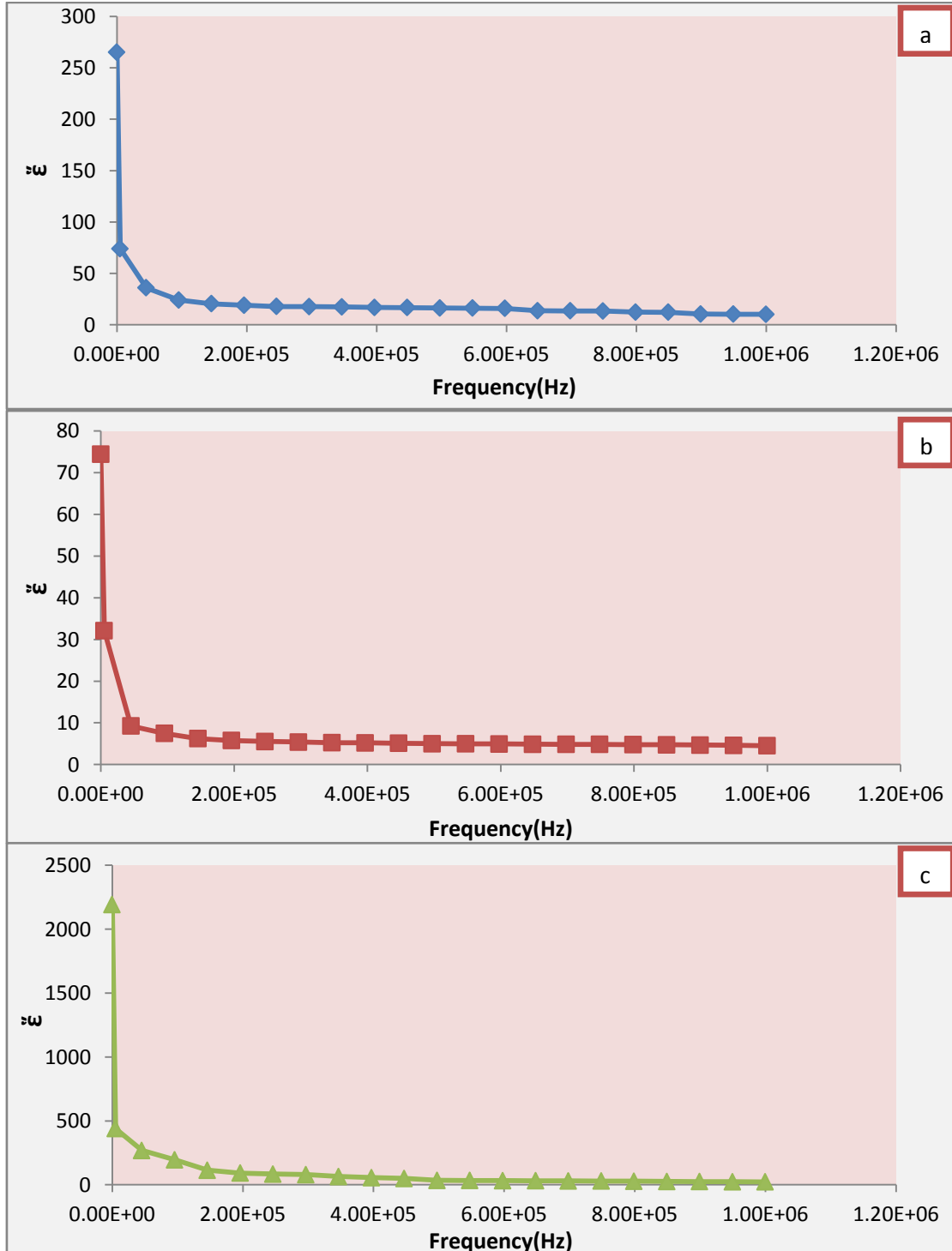
ومن خلال الجدول (4-13) والذي يوضح تغير ثابت العزل الخيالي بتغير طريقة التحضير عند ترددات (50Hz) و (1MHz) وكما مبين.

الجدول (4-13) قيم ثابت العزل الخيالي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (HBCCO)

الطريقة	ξ at (50 Hz)	ξ at (1MHz)
SSR	407.06925	6.3269186
SG	187.03652	0.5561960
PLD	1931.8441	18.693062

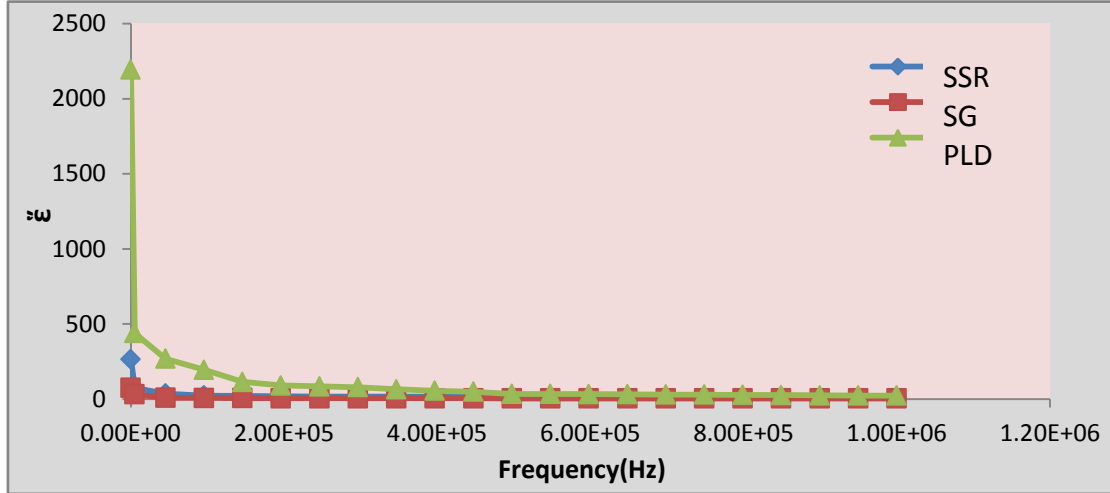
2-4-4-2 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$

من خلال عينات نظام (BBCCO) تم ملاحظة تأثير طرائق التحضير الثلاث (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) عند تغير ثابت العزل الخيالي كدالة لتردد المجال الكهربائي المسلط، وكما في الشكل (27-4).



الشكل (27-4) تغير ثابت العزل الخيالي كدالة لتردد لعينات نظام (BBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

ومن خلال الشكل (28-4) تم مقارنة هذه الطرائق المختلفة مع بعضها البعض لمعرفة مدى الاختلاف بين طرائق التحضير لنفس المركب وتأثيره على تغير مقدار ثابت العزل الخيالي بتغير المجال الكهربائي المسلط، وكما موضح.



الشكل (28-4) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

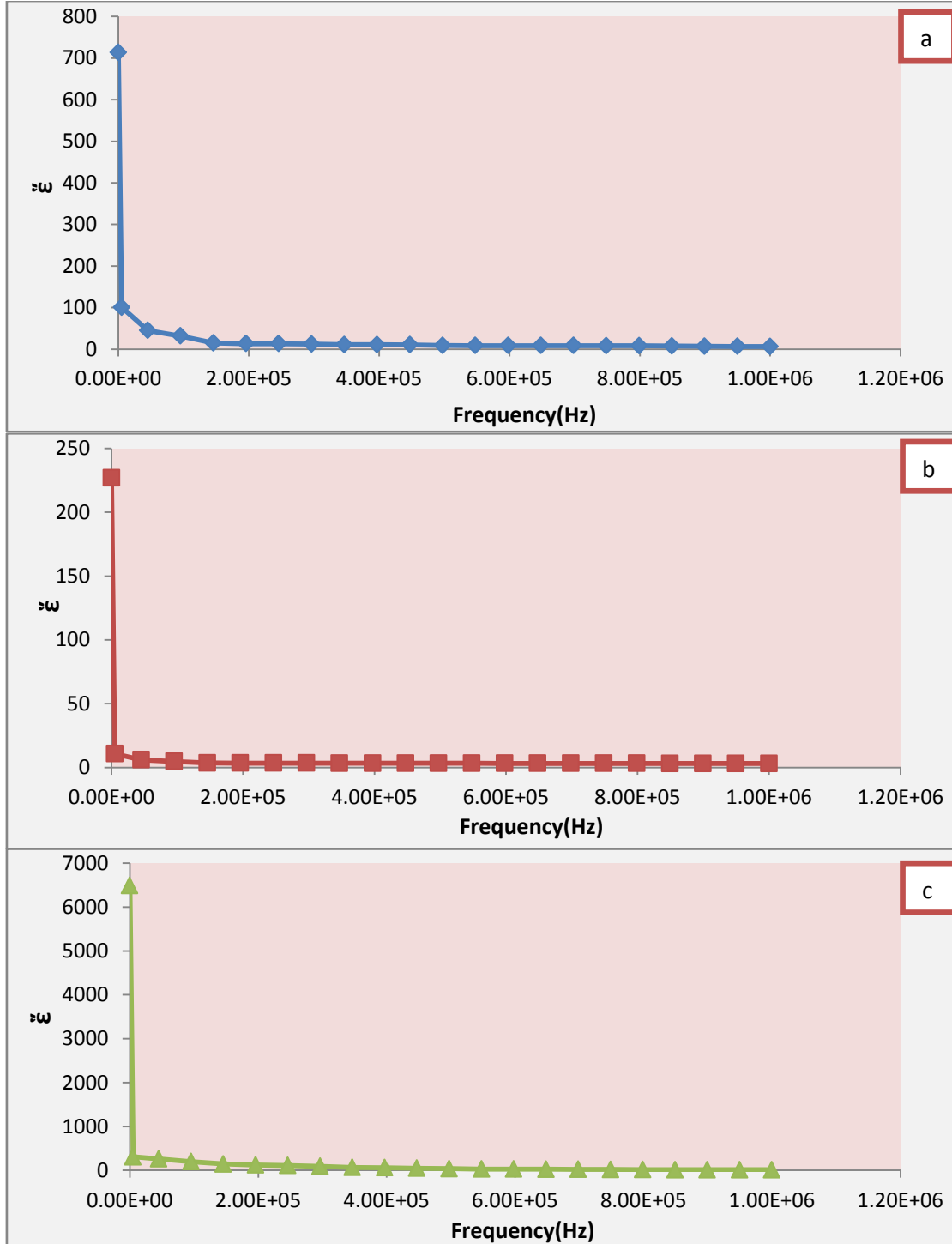
نلاحظ من خلال مخطط المقارنة ان هناك زيادة في قيم ثابت العزل الخيالي للعينة المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي مقارنة بالعينات المحضرة بطريقتي الصول جل وتفاعل الحالة الصلبة، وكما مبين في الجدول (14-4)، حيث نلاحظ هناك زيادة واضحة في قيم ثابت العزل الخيالي للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وبالخصوص عند التردد (50Hz) بينما تناقص قيمتها في العينات المحضرة بالطرائق الاخرى. والتي تعزى الى عدة عوامل منها زيادة الاطوار المنخفضة والعيوب البلورية بالإضافة الى زيادة تحركية هذه العيوب والتي تؤدي الى زيادة في الطاقة المفقودة والمتشتتة وبالتالي حصول زيادة في ثابت العزل الخيالي وبالتالي زيادة بالفقدان العزلي.

الجدول (14-4) قيم ثابت العزل الخيالي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (BBCCO)

الطريقة	ϵ'' at (50 Hz)	ϵ'' at (1MHz)
SSR	265.132462	10.1735431
SG	74.4176891	4.52269817
PLD	2193.26063	23.2608468

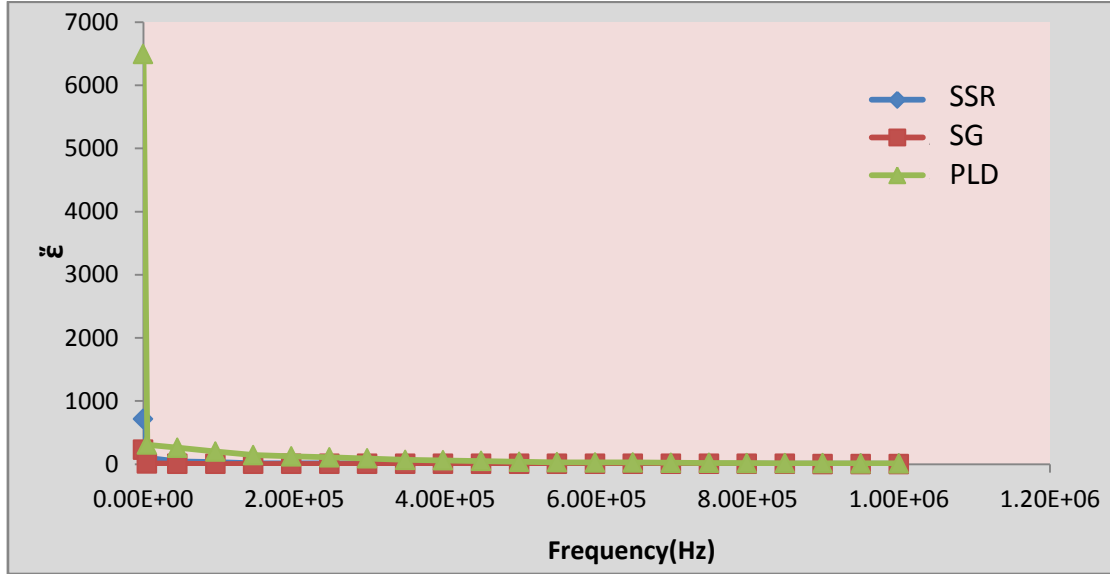
3-2-4-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$

من خلال الشكل (4-29) تم توضيح تأثير طرائق التحضير (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لعينات نظام (PBCCO) عند تغيير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد ولمديات مختلفة عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل (4-29) تغيير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد لعينات نظام (PBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ ان مقدار ثابت العزل الخيالي يتناقص بزيادة التردد ويعزى ذلك الى اليات الاستقطاب وتوزيعها داخل العينة. ولمقارنة هذه الطرائق الثلاث مع بعضها البعض عند تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد، تم رسم مخطط توضيحي يبين ذلك من خلال الشكل (4-30).



الشكل (4-30) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

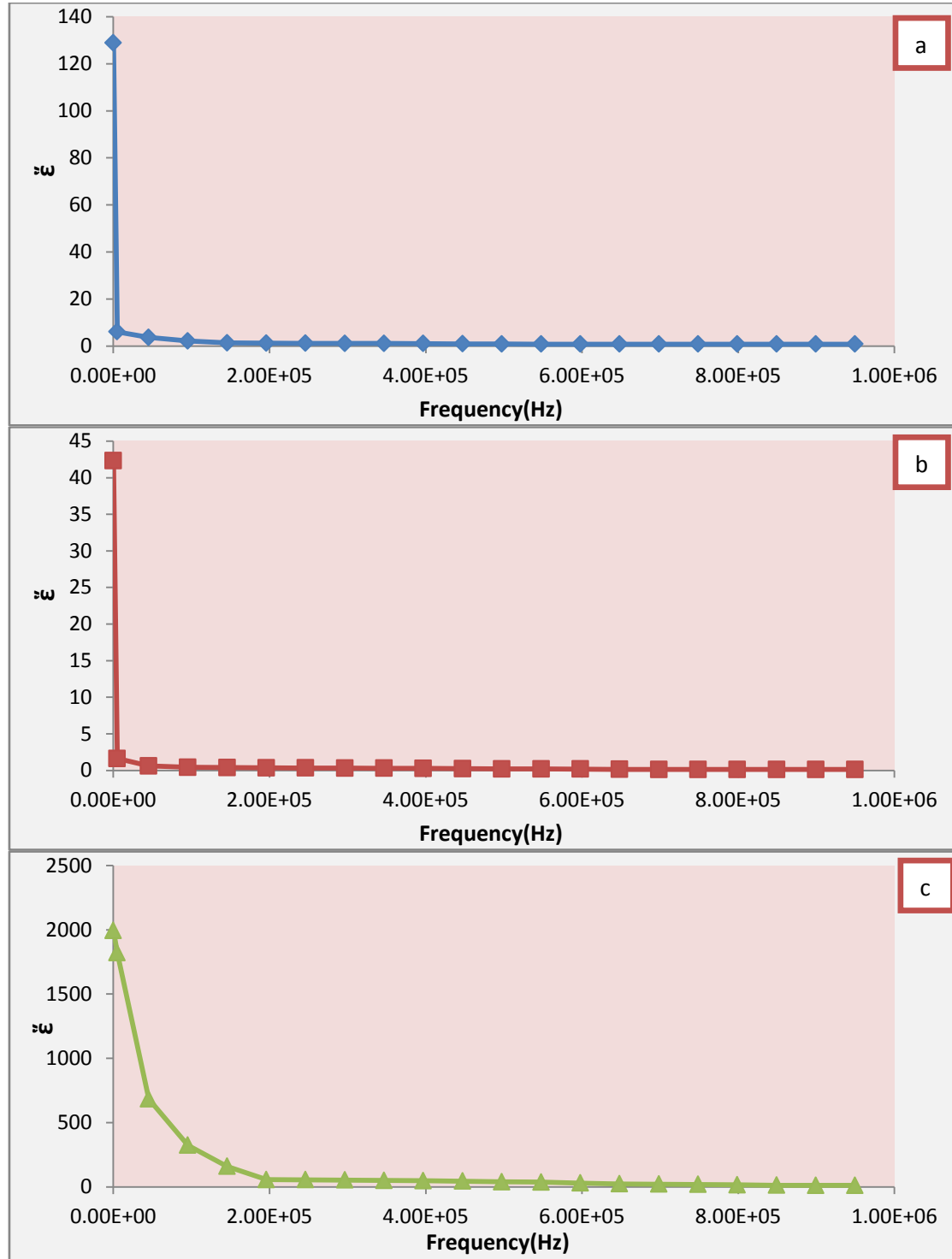
نلاحظ من خلال مخطط المقارنة ان هناك انخفاض في قيم ثابت العزل الخيالي واستقرارها في قيم مقاربة جداً للصفر عند الترددات العالية ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير، وكما مبين من الجدول (4-15)، وهذا يشير الى ان ثابت العزل الخيالي يكون مستقلاً عن تردد المجال الكهربائي المسلط ولا يعتمد عليه وهذه الحالة في طيف العوازل تنسب الى الاستقطابية الالكترونية والايونية. [198]

الجدول (4-15) قيم ثابت العزل الخيالي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (PBCCO)

الطريقة	ϵ'' at (50 Hz)	ϵ'' at (1MHz)
SSR	713.116259	6.444947091
SG	226.809233	3.064263068
PLD	6493.49102	12.93731

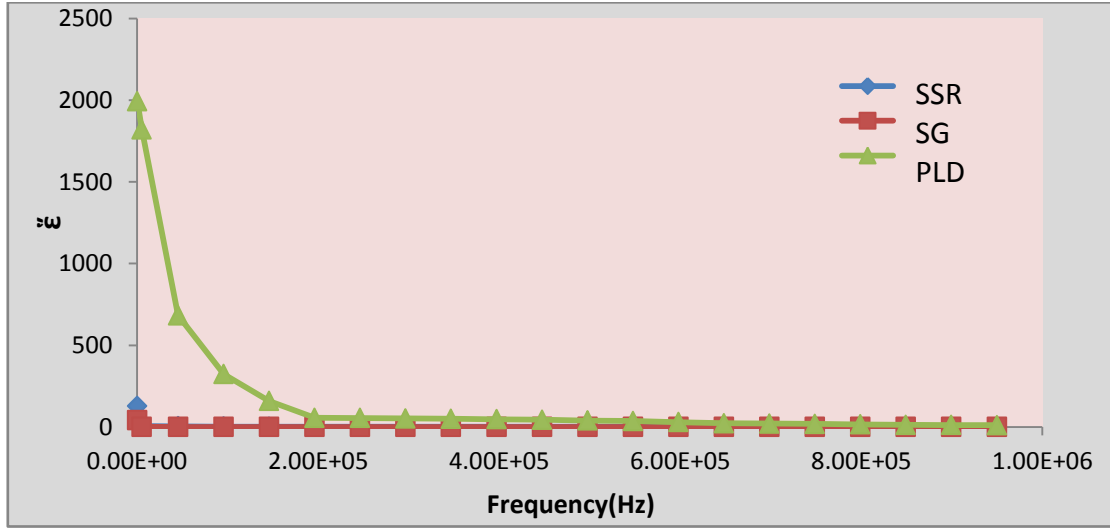
4-4-2-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$

تم ملاحظة تأثير طرائق التحضير الثلاث (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) على عينات نظام (YBCO) وذلك من خلال تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد، وكما وضح في الشكل (4-31).



الشكل (4-31) تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد لعينات نظام (YBCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

كما تم مقارنة هذه الطرائق المختلفة مع بعضها البعض عند تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد وذلك من خلال الشكل (4-32).



الشكل (4-32) مخطط للمقارنة بين تغير ثابت العزل الخيالي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

نلاحظ ان العينات التي تظهر تذبذباً مع التردد عند الترددات العالية ممكن ان يعزى الى انتقال النظام الى حالة الفوضى وقد لوحظ ان هذا النوع من الاختلاف موجود في بعض العوازل، اما انخفاض قيم ثابت العزل الخيالي بتأثير التردد واستقرارها عند قيم محددة وصغيرة جداً فان هذا يشير الى ان ثابت العزل الخيالي يصبح مستقلاً ولا يعتمد على التردد وان هذه الحالة موجودة بالعوازل وتنسب الى الاستقطابية الايونية والالكترونية [198]. كما ان هناك عدة عوامل تؤثر في زيادة ثابت العزل الخيالي منها زيادة تحركية الايونات الموجبة وزيادة تحركية العيوب البلورية حيث تؤدي الى زيادة في الطاقة المفقودة والمتشتتة وبالتالي حصول زيادة بالفقدان العزلي وزيادة (ε'') [187,199]. وكما موضح بالجدول (4-16).

الجدول (4-16) قيم ثابت العزل الخيالي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (YBCO)

الطريقة	ε' at (50 Hz)	ε' at (1MHz)
SSR	128.8674	0.800148
SG	42.32093	0.124987
PLD	1993.621	11.09679

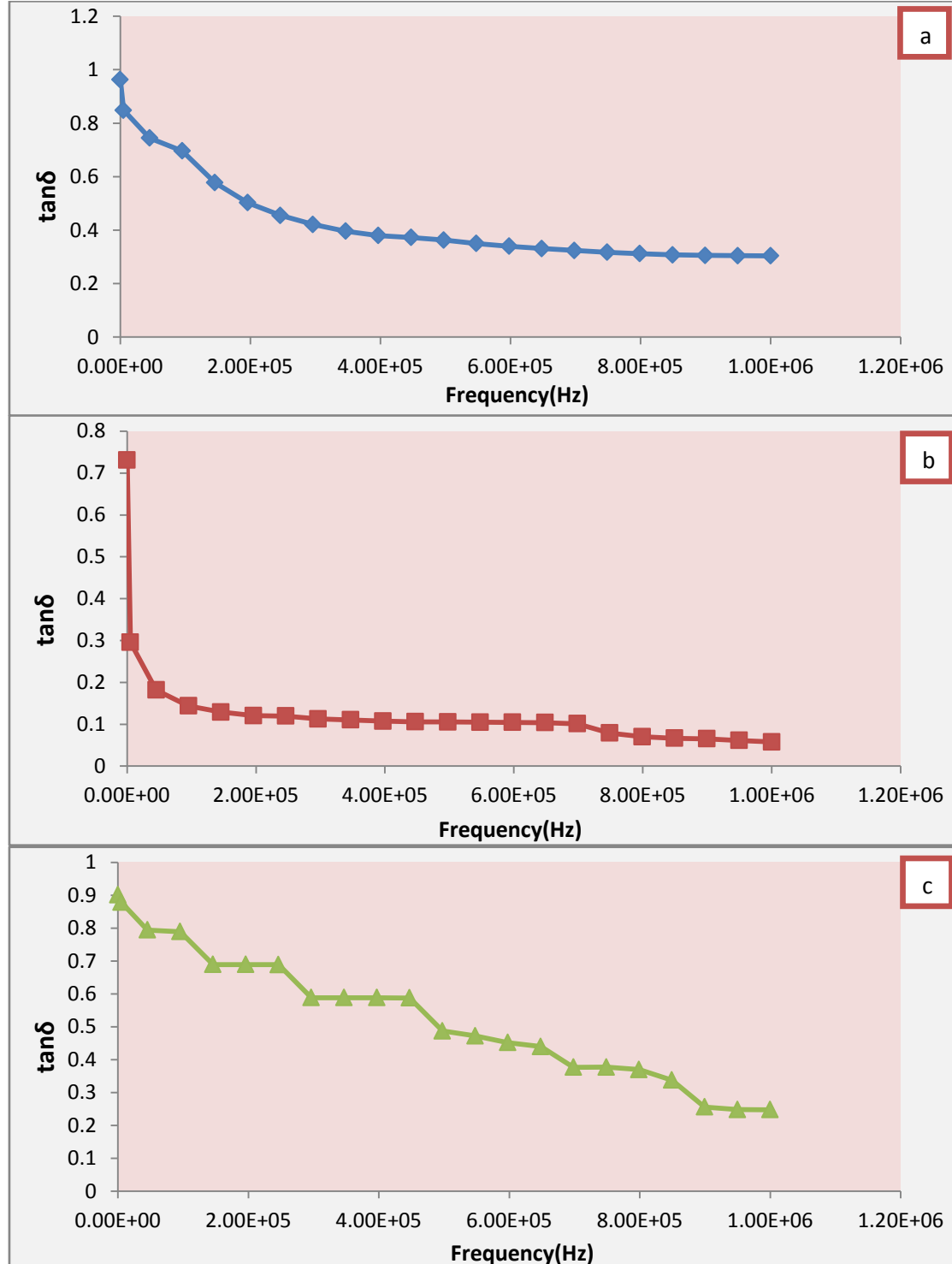
كذلك ممكن ان تنتج قيم ثابت العزل الخيالي من مقدار التخلف في الطور عن المجال الكهربائي المتناوب المسلط، وكذلك ممكن ان ينتج عن التهيج الحراري الذي ممكن ان يؤثر على استقطابية المادة وعلى ثابت العزل الكهربائي ككل [196]، وكذلك فان مقدار التغير في الحدود الحبيبية وتوزيعها ضمن التركيب البلوري للعينة يؤثر بصورة كبيرة على قيمة ثابت العزل الخيالي [200].

3-4-4 ظل الفقد العزلي ($\tan\delta$):

عند تسليط مجال كهربائي على مادة ما فان التبدد بالطاقة يكون على شكل حرارة سواء في الموصلات او في العوازل، ولكن هناك خصوصية للعوازل في هذا الجانب وهو ان التبدد في القدرة يكون متغيراً ويعتمد على تردد المجال الكهربائي المسلط وعلى طبيعة المادة العازلة وشكلها الهندسي وان هذا الضياع في القدرة يعرف كفقْدان عزلي (Dielectric Loss) حيث يصف الضياع تحت تأثير اي فولتية متغيرة (مجال كهربائي متناوب) على العازل، وان الفقْدان العزلي يحصل في المادة بعد وصول الثنائيات الى اعظم حالة توازن مع المجال المسلط عند درجة حرارة محددة. ومن ممكن ان ينتج الفقْدان العزلي في المادة العازلة بسبب امتصاص الطاقة الكهربائية (احتكاك داخلي لثنائيات القطب) او بسبب تيار التسرب داخل المادة والذي ينتج من خلال زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط، حيث نلاحظ تناقص ظل الفقْدان العزلي بزيادة التردد داخل العينة الواحدة ولجميع العينات، حيث ان الفقْدان العزلي ينتج من الاحتكاك والتهيج الحراري الذي يعمل على مقاومة توجيه ثنائيات القطب وإعاقة دورانها مع المجال المؤثر وان الطاقة اللازمة لإبقاء هذا الدوران يسبب الفقْدان في القدرة، وكذلك فعند زيادة التردد يزداد تيار التسرب السطحي والحجمي (الناجم من وجود الرطوبة والشوائب)، وكذلك فان الاختلاف في قيم ($\tan\delta$) وباقى معاملات العزل ممكن ان يعزى الى عدم التجانس في توزيع الاطوار داخل العينة بسبب امكانية اختلاف توزيع الحرارة على العينة داخل الفرن في اثناء عملية التليد للعينة الواحدة وكذلك فيما بين العينات [40].

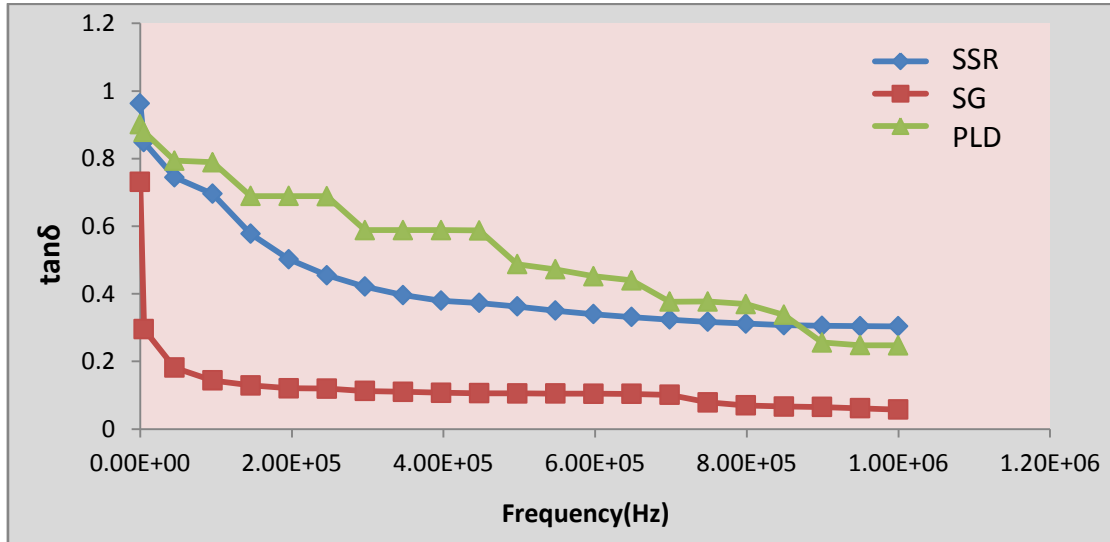
1-3-4-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Hg Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$

يلاحظ من خلال الشكل (4-33) وبتأثير طرائق التحضير المختلفة لنظام (HBCCO) تغير مقدار ظل فقد العزلي ($\tan\delta$) بتغير قيمة تردد المجال الكهربائي المسلط ولمدى (50Hz-1MHz) عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل (4-33) تغير ظل فقد العزلي كدالة للتردد لعينات نظام (HBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة SSR b-الوصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ تناقص ظل فقد العزلي بزيادة التردد داخل العينة الواحدة ولجميع العينات، كما تم رسم مخطط لمقارنة هذه الطرائق الثلاث (a- تفاعل الحالة الصلبة b-الوصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) مع بعضها البعض عند تغير ظل فقد العزلي ($\tan\delta$) كدالة للتردد، كما موضح في الشكل (4-34).



الشكل (4-34) مخطط لمقارنة بين تغير ظل فقد العزلي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

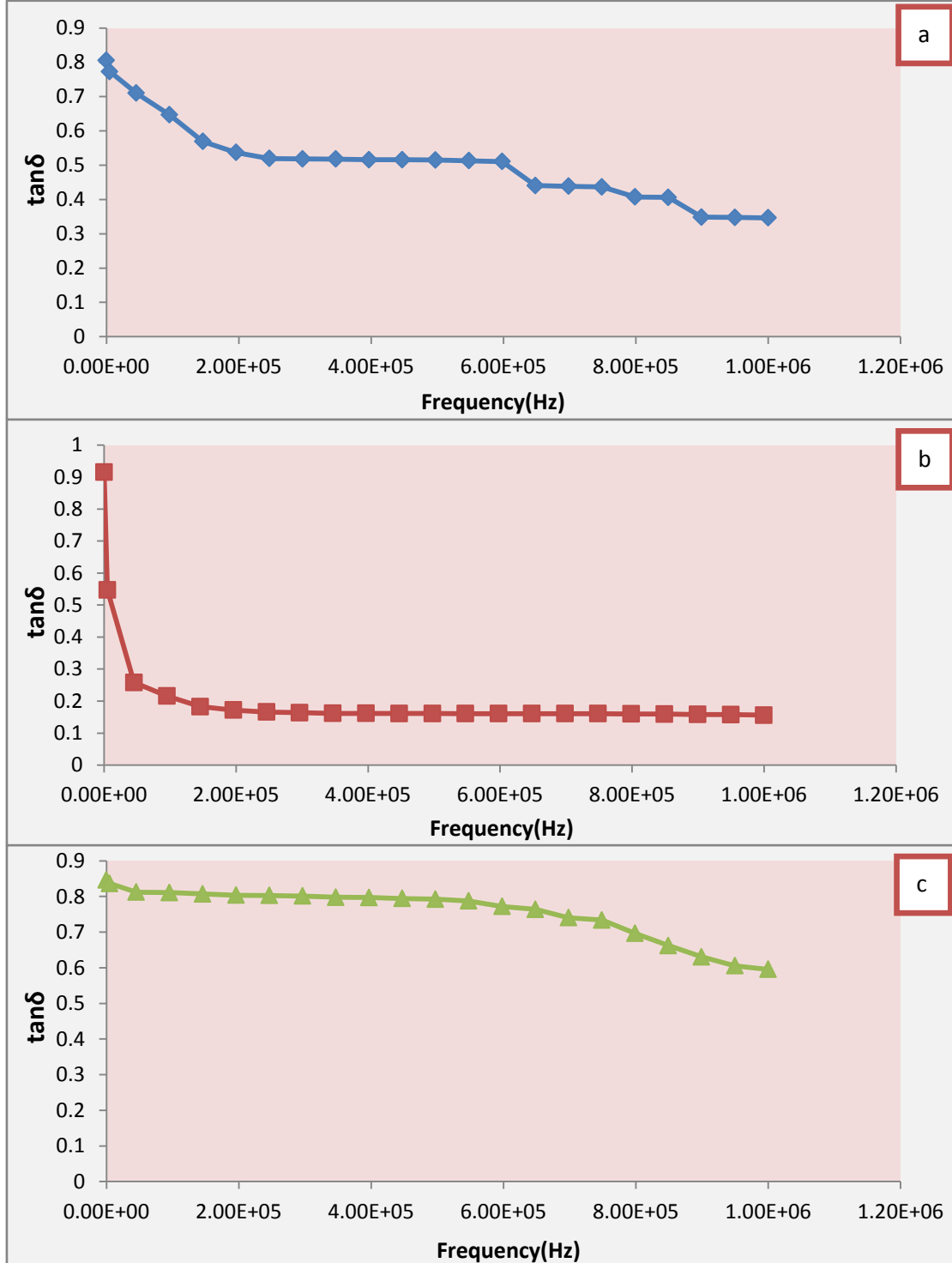
نلاحظ من خلال مخطط المقارنة ان هناك اختلاف في قيم ($\tan\delta$) وباقي معاملات العزل للعينات المحضرة باختلاف طرائق التحضير، والذي يعزى الى عدم التجانس في توزيع الاطوار داخل العينة بسبب امكانية اختلاف توزيع الحرارة على العينة داخل الفرن في اثناء عملية التليد للعينة الواحدة وكذلك فيما بين العينات بنفس طريقة التحضير ولنفس المركب. وكما مبين في الجدول (4-17)، الذي يوضح التغيرات في ظل فقد العزلي بتغير طرائق التحضير الثلاث عند ترددات (50Hz) و (1MHz)، حيث نلاحظ ان هناك تناقصاً في ظل فقد العزلي بزيادة التردد داخل العينة الواحدة ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير.

الجدول (4-17) قيم ظل فقد العزلي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (HBCCO)

الطريقة	$\tan\delta$ at (50 Hz)	$\tan\delta$ at (1MHz)
SSR	0.963282	0.30366
SG	0.730713	0.05757
PLD	0.901342	0.247669

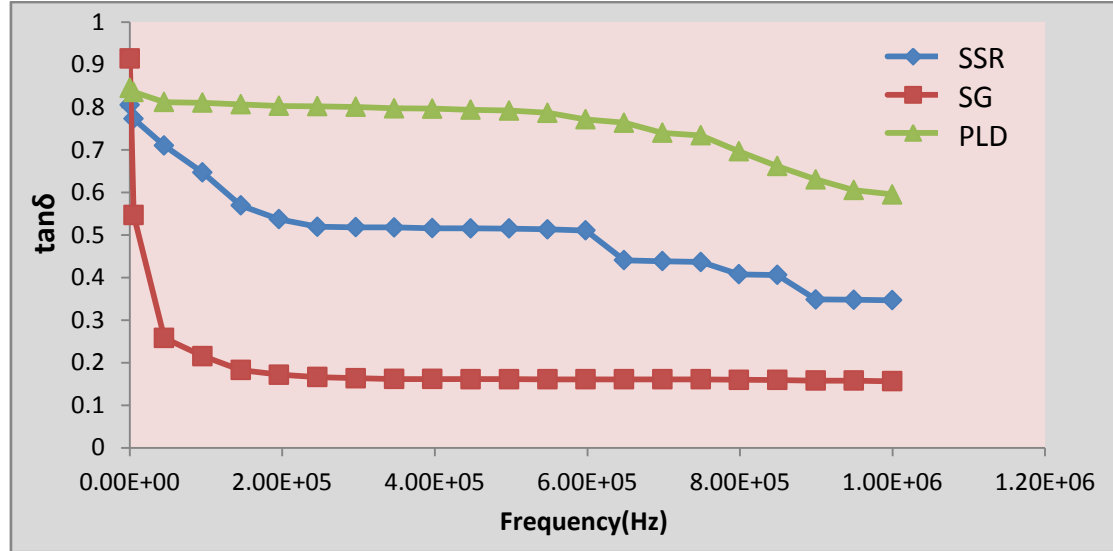
2-3-4-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$

من خلال عينات نظام (BBCCO) تم ملاحظة تأثير طرائق التحضير الثلاث (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) عند تغير ظل الفقد العزلي ($\tan\delta$) كدالة للتردد، وكما مبين في الشكل (4-35).



الشكل (4-35) تغير ظل الفقد العزلي كدالة للتردد لعينات نظام (BBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ تناقص ظل فقد العزلي بزيادة التردد ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير، كما تم رسم مخطط توضيحي لمقارنة هذه الطرائق عند تغير ظل فقد العزلي ($\tan\delta$) كدالة للتردد، كما موضح في الشكل (4-36).



الشكل (4-36) مخطط لمقارنة بين تغير ظل فقد العزلي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

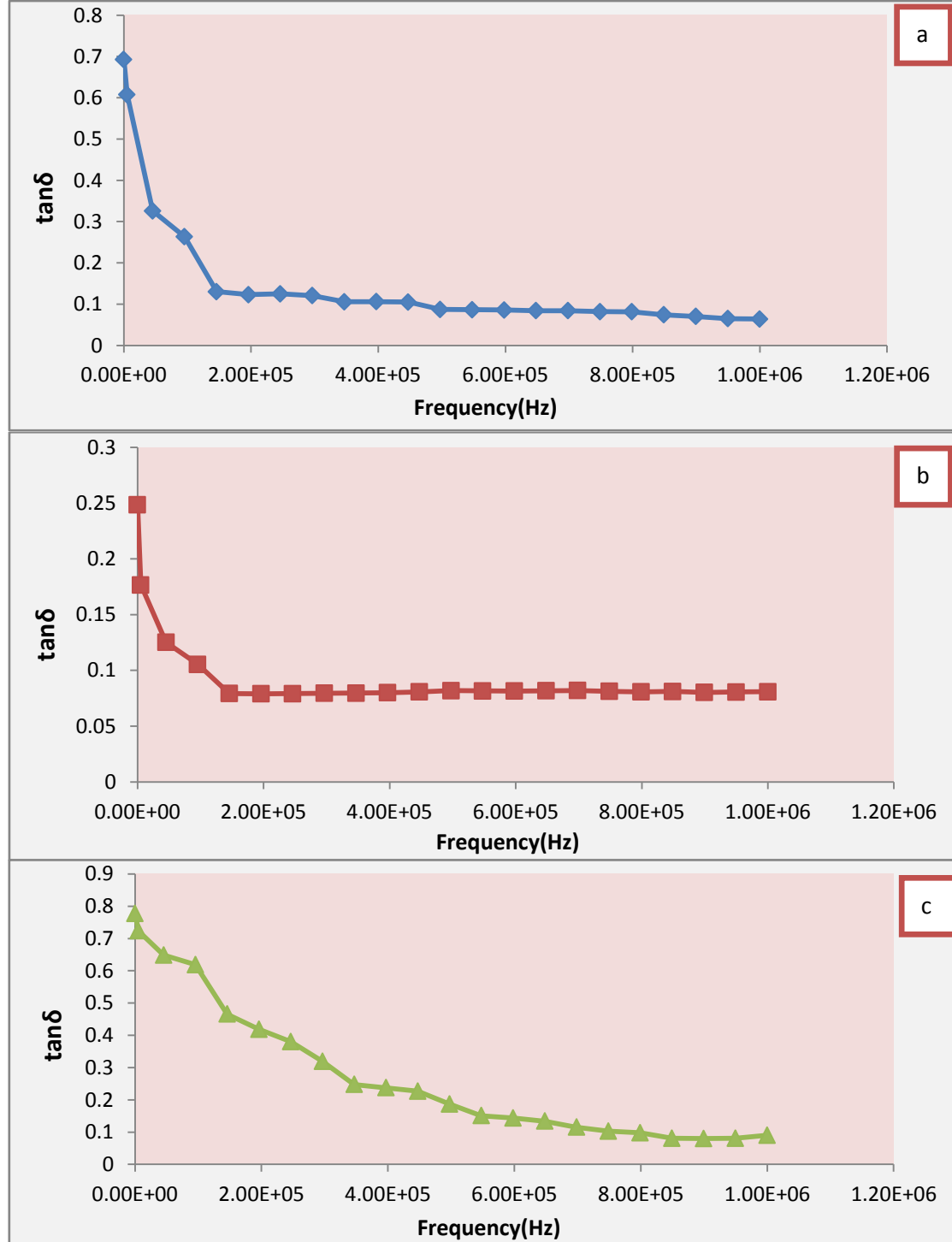
من خلال المقارنة بين الطرائق المختلفة، نلاحظ التغيرات في ظل فقد العزلي بتغير طرائق التحضير الثلاث والذي يعزى الى اختلاف طرائق التحضير وظروفه والذي بدوره ممكن ان يعمل على تشويه التركيب البلوري وتوليد الاطوار الثانوية والشوائب بالإضافة الى تأثير وجود الحدود الحبيبية في التركيب البلوري المتعدد الاطوار للعينات، لذا فعند الحديث عن الفقدان العزلي فيعنى الضياع في القدرة تحت تأثير مجال كهربائي متناوب. نلاحظ خلال الجدول (4-18)، التغيرات الحاصلة في ظل فقد العزلي بتغير طرائق التحضير الثلاث عند ترددات (50Hz) و (1MHz).

الجدول (4-18) قيم ظل فقد العزلي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (BBCCO)

الطريقة	$\tan\delta$ at (50 Hz)	$\tan\delta$ at (1MHz)
SSR	0.805514	0.346559
SG	0.9148473	0.1562164
PLD	0.846013	0.595412

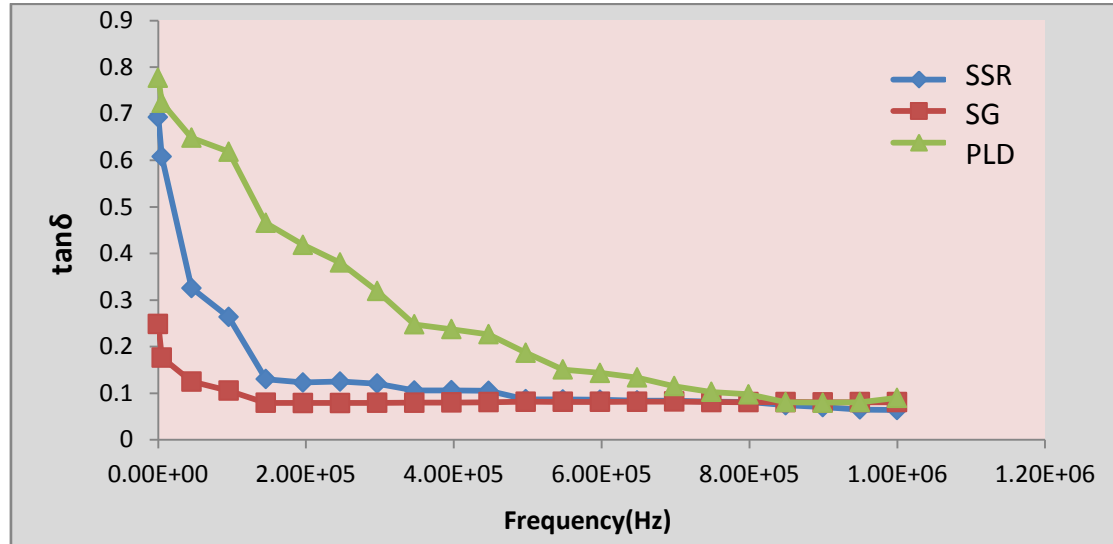
3-3-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$

تم توضيح تأثير طرائق التحضير (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لعينات نظام (PBCCO) عند تغير ظل الفقد العزلي كدالة للتردد ولمديات مختلفة عند درجة حرارة الغرفة، من خلال الشكل (37-4).



الشكل (37-4) تغير ظل الفقد العزلي كدالة للتردد لعينات نظام (PBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة SSR b-الصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ من خلال الشكل (4-37-a,b,c) ولجميع طرائق التحضير تناقص ظل فقد العزلي بزيادة التردد داخل العينة، بعدها تم رسم مخطط لمقارنة هذه الطرائق الثلاث مع بعضها البعض عند تغير ظل فقد العزلي ($\tan\delta$) كدالة للتردد، وكما مبين في الشكل (4-38).



الشكل (4-38) مخطط لمقارنة بين تغير ظل فقد العزلي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

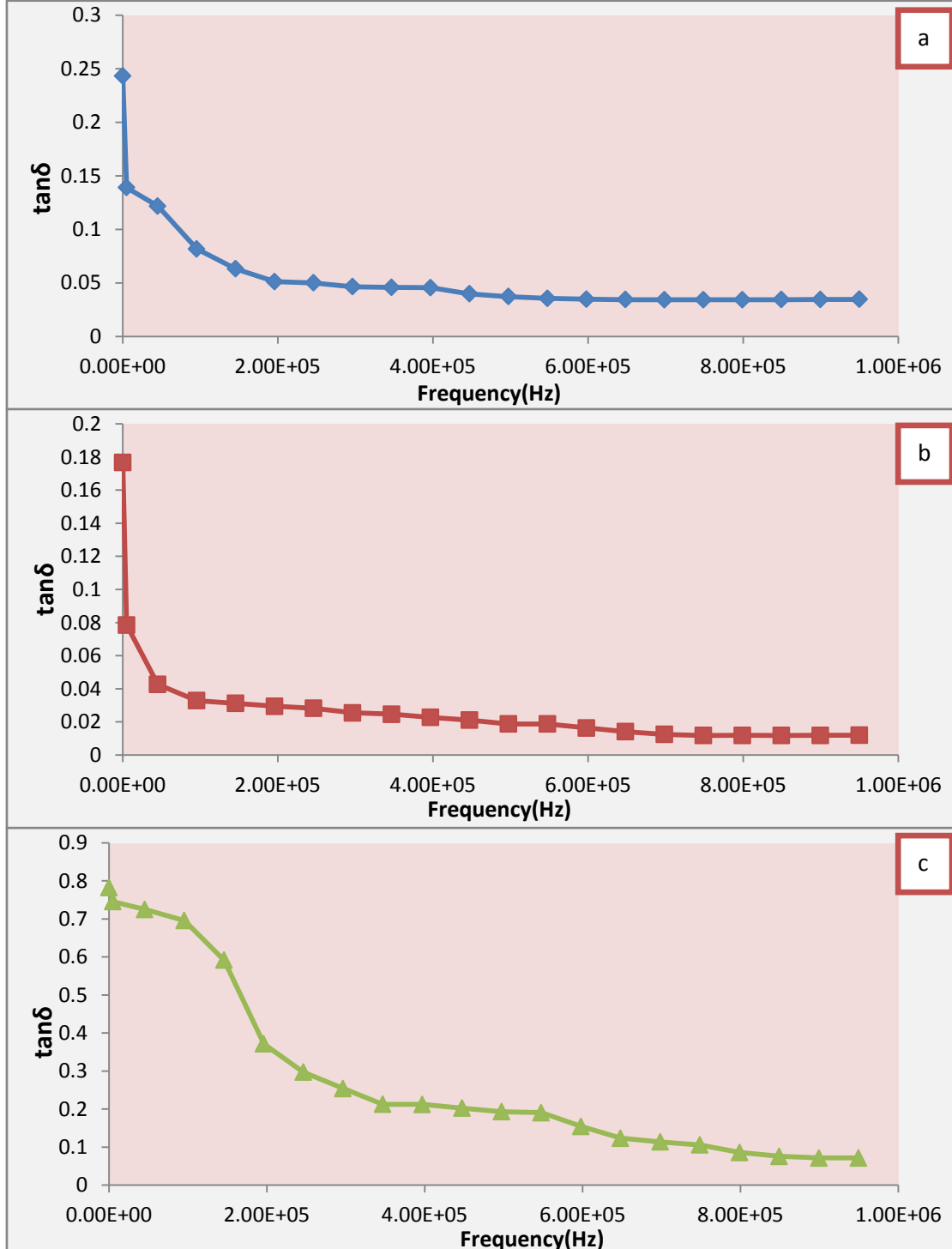
نلاحظ خلال مخطط المقارنة التغير في ظل فقد العزلي بتغير طرائق التحضير الثلاث، حيث نجد تناقص ظل فقد العزلي بزيادة التردد لجميع العينات. ومن خلال الجدول (4-19) يوضح التغيرات في ظل فقد العزلي بتغير طرائق التحضير الثلاث وعند ترددات مختلفة. حيث من الممكن ان ينتج الفقدان العزلي في المادة العازلة بسبب امتصاص الطاقة الكهربائية (احتكاك داخلي لثنائيات القطب) وكذلك بسبب تيار التسرب السطحي او الحجمي للمادة والذي ينتج من خلال زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط.

الجدول (4-19) قيم ظل فقد العزلي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (PBCCO)

الطريقة	$\tan\delta$ at (50 Hz)	$\tan\delta$ at (1MHz)
SSR	0.692791	0.063738
SG	0.248555	0.080807
PLD	0.777451	0.09002

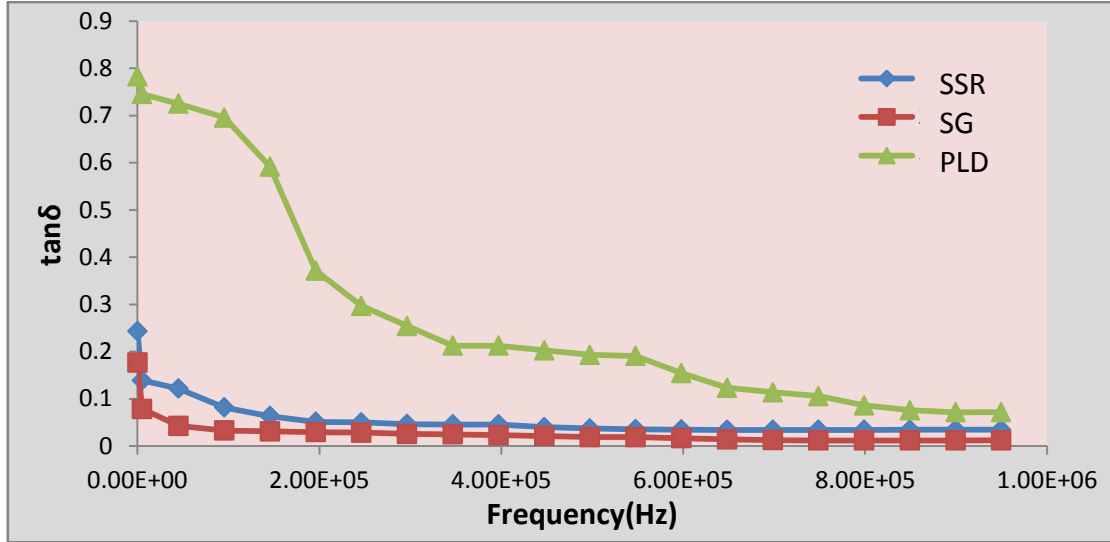
4-4-3-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$

تم ملاحظة تأثير طرائق التحضير الثلاث (a) -تفاعل الحالة الصلبة b -الوصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) على عينات نظام (YBCO) وذلك من خلال تغير ظل الفقد العزلي كدالة للتردد، وكما وضع في الشكل (4-39).



الشكل (4-39) تغير ظل الفقد العزلي كدالة للتردد لعينات نظام (YBCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b SSR -الوصول جل c SG -الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ ولجميع العينات تناقص ظل الفقد العزلي بزيادة التردد داخل العينة، كما تم رسم مخطط توضيحي لمقارنة هذه الطرائق عند تغير ظل الفقد العزلي ($\tan\delta$) كدالة للتردد، كما موضح في الشكل (4-40).



الشكل (4-40) مخطط لمقارنة بين تغير ظل الفقد العزلي كدالة للتردد للطرائق الثلاث

نلاحظ خلال مخطط المقارنة التغير في ظل الفقد العزلي بتغير طرائق التحضير الثلاث، والذي يعزى الى الاحتكاك الداخلي للمادة (عامل اللزوجة) وان الطاقة اللازمة للتغلب عليه لها تأثير قوي على زيادة سرعة تراص ثنائيات الاقطاب وظهور الفقد بوقت مبكر مما يؤدي إلى زيادة عامل الفقد وتغير ظل زاوية الفقدان ($\tan\delta$) مع التردد والمقاسة بدرجة حرارة الغرفة [187,201,202]، كما نلاحظ ان قيمة ظل زاوية الفقد لكل المركبات هي ذات قيم قليلة، ومن بينها هذه العينة وكما في الجدول (4-20)، حيث تقل مع زيادة التردد وهذا يعطي مؤشراً على ان سلوك هذه المركبات مشابه للسلوك الطبيعي للمواد الفيروكهربائية (Ferroelectric) حيث تكون آليات الاستقطاب الاربع فعالة عند الترددات الواطئة [203,204].

الجدول (4-20) قيم ظل الفقد العزلي عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (YBCO)

الطريقة	$\tan\delta$ at (50 Hz)	$\tan\delta$ at (1MHz)
SSR	0.243038	0.034629
SG	0.1767858	0.0119949
PLD	0.782933	0.071604

ان التغيير في قيم كل من $(\epsilon, \epsilon', \tan\delta)$ ممكن ان تكون بسبب الانتقال ضمن الحبيبات والذي يؤدي الى زيادة المناطق العازلة بالقرب من الحدود الحبيبية والتي معظمها تنشأ بوساطة الفصل بينها [195]. وكذلك ممكن ان تعزى الزيادة بقيم $(\tan\delta)$ الى زيادة تيارات التسرب السطحية والحجمية والتي تنشأ عن الرطوبة والشوائب على سطح العينة [205]، وان عملية الفقدان العزلي ممكن ان تكون بسبب حالة الشحن الالكتروستاتيكي والناجمة من زيادة عدد الالكترونات على سطح العينة العازلة وتظهر هذه الشحنات اثناء احتكاك وتماس السطوح مع الهواء المتأين او مع محتويات محيطها، حيث عند تماس العينة مع المحيط الخارجي ممكن ان تنشأ مستويات مختلفة من الشحنات التي تعتمد على طبيعة سطح العينة ومحتويات المحيط، بسبب انتقال الشحنات الكهربائية الى سطح العينة العازلة وتكتسب شحنات موجبة او سالبة، ومع هذا فان الشحنات لا تكون موزعة بصورة متجانسة وتعتمد اشارة الشحنة الكلية على موقع التماس الاكبر بين المادة العازلة ومحيطها.

4-4-4 التوصيلية الكهربائية المتناوبة:

لا يقصد بالتوصيلية الكهربائية في العوازل نفس خاصية توصيل التيار الكهربائي التي تتصف بها المواد الموصلة وشبه الموصلة (وهي مقياس لكمية الشحنات المنقولة خلال المادة من قطب الى اخر)، وإنما هي مقياس للقدرة المفقودة عند تسليط مجال كهربائي متناوب عبر العازل، اي هي مقياس لكمية الحرارة المتولدة نتيجة الاحتكاك الحاصل بين الثنائيات اثناء دورانها في مواضعها او بسبب اهتزاز الشحنات او التصادم بين الجزيئات الاخرى في المادة العازلة بتغير المجال الكهربائي المتناوب، وهذا يعني ان جزءاً من الطاقة سوف يمتص من قبل المجال الكهربائي، والتوصيلية تنقسم الى نوعين (مستمرة، متناوبة)، حيث ان التوصيلية المستمرة تكون صغيرة جداً ولا تعتمد على تردد المجال الكهربائي المتناوب المسلط، اما التوصيلية المتناوبة فهي تمثل مقدار الفقدان الذي يحصل في العازل بسبب حركة ثنائيات القطب عند وقوع المادة العازلة تحت تأثير المجال المتناوب والمعبر عنها في المعادلة (12-3) $(\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon')$ ، حيث نلاحظ من خلال هذه العلاقة الاعتماد المباشر للتوصيلية

المتناوبة على كل من التردد للمجال الكهربائي المسلط وكذلك على الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي، ومن الجدير بالذكر ان التوصيلية الكهربائية في العوازل تنشأ من الالكترونات المثيجه والمنقلة الى حزمة التوصيل وكذلك الفجوات المتروكة في نطاق التكافؤ ويكون تغير التوصيلية صغيراً وبطيئاً عند الترددات الواطئة وكبيراً وسريعاً عند الترددات العالية ويزيادة درجة الحرارة.

كما يلاحظ ان التوصيلية تزداد مع ازدياد التردد، حيث ممكن ان تعزى هذه الزيادة الى وجود العيوب النقطية(فرنكل، شوتكي) التي تكون مهيمنة في المواد ذات الاواصر الايونية والتساهمية(السيراميكية) وكذلك بسبب زيادة تيار التسرب السطحي الناتج على سطح العينة بسبب الرطوبة والشوائب، وهذا يؤدي الى زيادة التوصيلية المتناوبة حتى تصل الى الحالة التي يتم فيه امتصاص اقصى طاقة من المجال المسلط التي يكون فيها تردد المجال المسلط مساوياً الى التردد الطبيعي للمادة والتي يكون فيها اقصى قيمة للتوصيلية الكهربائية المتناوبة(الحالة الرنينية)، ثم بعدها تنخفض التوصيلية للمادة بسبب تموضع حاملات الشحنة وكذلك التشوه في الحبيبات الذي يقلل من تأثير الازدواج ضمن الحبيبات وتغلب تفاعل كولوم. وكذلك ممكن ان يفسر النقصان على اساس ان حركة الشحنات ممكن ان تعترضها المسامات (والتي تمتاز بها معظم المواد السيراميكية وخصوصا المركبات فائقة التوصيل حيث تمتاز بهشاشتها)، اما الاختلاف في سلوك التوصيلية من خلال النموذج الواحد بثبوت التردد فممكن ان يفسر على اساس اختلاف طرائق تحضير العينة وتكون الاطوار المتعددة فيها والذي يسبب عدم التماثل في سلوك التوصيلية المتناوبة بالنسبة الى اتجاهات محاور الخلية حيث ممكن ان تكون التوصيلية باتجاه المحور (c) تختلف عن سلوكها باتجاه المستوي(a,b) [40].

بشكل عام ان القيم الواطئة للتوصيلية المتناوبة($\sigma_{a,c}$) ممكن ان تكون بسبب تأثير درجة حرارة وزمن التلييد حيث ان زيادة درجة حرارة وزمن التلييد يؤديان إلى تناقص بالمسامية وزيادة الكثافة مما يشير إلى تقليل العيوب البلورية وتقليل الطاقة المتبددة مما يعني حصول تناقص في قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة.

ان التباين الموجود في النتائج ممكن ان يكون بسبب التركيب الكيميائي الهجين

(Chemical heterogeneity) والذي ممكن ان يؤدي إلى بعض التوزيع العشوائي للأيونات الموجبة (Cations) في العينات لتركيب البيروفسكايت (ABO_3) حيث ان هذا التوزيع العشوائي لمختلف الايونات المتكافئة ممكن ان يؤدي إلى حدوث عدم انتظام (Fluctuation) في التركيب البلوري والذي ممكن ان يؤدي إلى حدوث اكثر من حالة استرخاء (Multiple relaxation) في هذه المواد، والذي ينتج بسبب امكانية حصولها عند الحبيبية (grain) والحدود الحبيبية (Grain boundary) [206,207]. اقترحت العديد من الافكار لتفسير الية التوصيل في المواد منها :

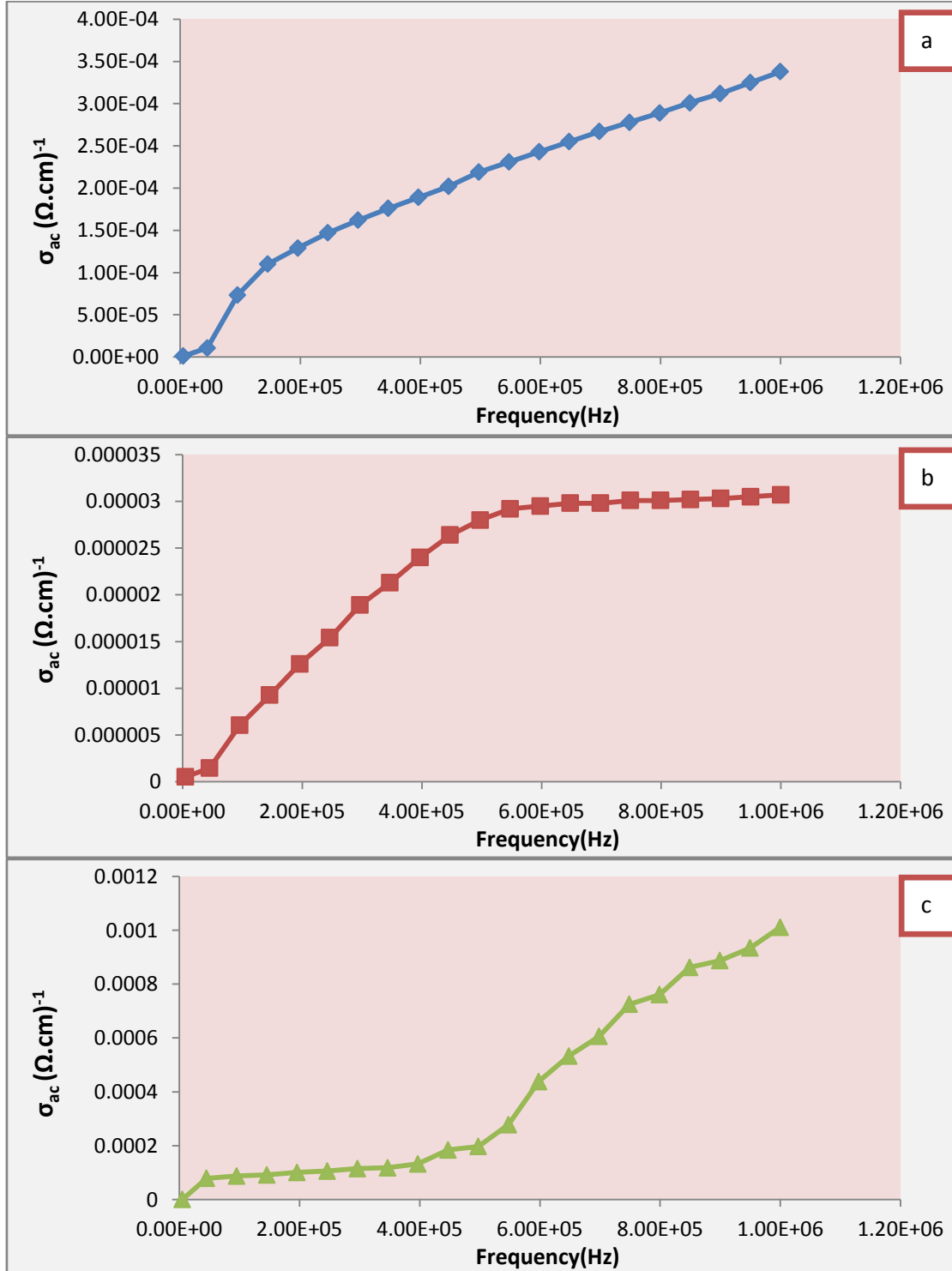
1- **نظرية الحزم Band theory**: يشير تحليل ميكانيك الكم لحركة الالكترونات التابعة لمجموعة من الايونات المنتظمة في نسق بلوري معين بأنها تمتلك مستوى معيناً ومحددأ من مستويات (حزم) الطاقة المسموحة تفصل بينها مسافات معينة يطلق عليها حزم الطاقة الممنوعة. ويوجد داخل كل حزمة طاقة مسموحة مستويات مختلفة تتدرج بانتظام، وتصلح هذه النظرية في حالة المواد المتبلورة .

2- **تأثير النفق Tunnel effect**: وهي من اليات انتقال التيار التي تحدث في المواد ذات النسق البلوري الجزيئي وهي تستند الى تأثير النفق في ميكانيك الكم الذي يتضمن اختراق الالكترونات لحواجز الطاقة. وتكون هذه الالية محتملة في حالة وجود طبقات حزم بين جزيئية كثيرة وشديدة الرقة.

3- **الية التنط Hopping mechanism**: وهي النظرية الاكثر احتمالاً في حالة اشباه الموصلات. وتفترض هذه الالية ان التيار ينتقل بقفزات تنشيط لحوامل التيار من منطقة ما في النظام المقترن الى منطقة اخرى قافزاً فوق حواجز العوازل الكهربائية المتكونة نتيجة وجود المناطق غير المنتظمة في التركيب وعملياً فأن حركة الحوامل داخل النظام المقترن لا يتطلب أي طاقة تنشيط اضافية. ولا يؤدي ازدياد الحرارة الى تغير تركيز الحامل ولكنه يغير من احتمالية القفز. وقد دلت الدراسات النظرية على ان هذه الالية ملائمة جداً للأنظمة ذات الحركة الواطئة لحاملات التيار كما هي الحال في اشباه الموصلات.

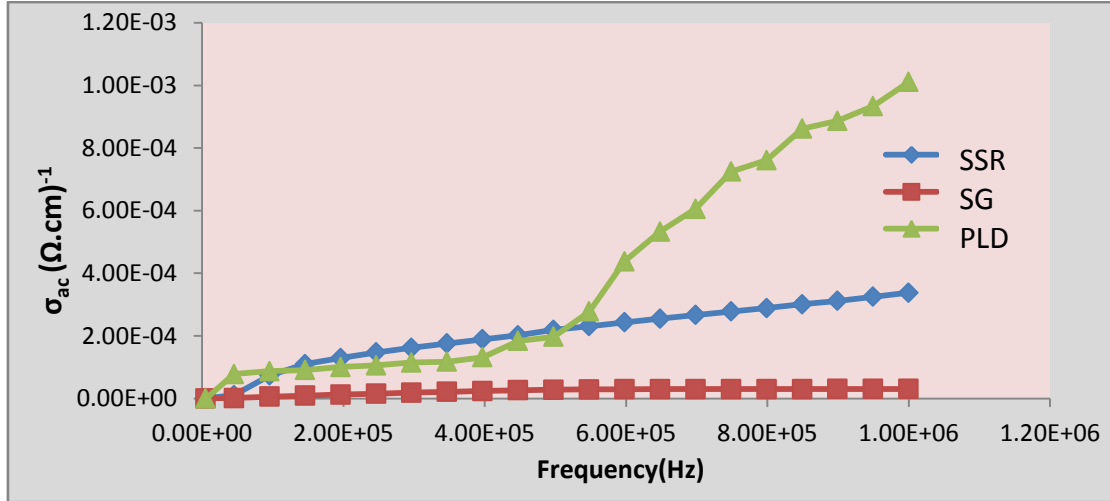
4-4-4-1 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Hg Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$

يلاحظ من خلال الشكل (4-41) وبتأثير طرائق التحضير الثلاث (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لنظام (HBCCO)، تغير مقدار التوصيلية الكهربائية المتناوبة بتغير قيمة التردد عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل (4-41) تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد لعينات نظام (HBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

وكما يلاحظ ان التوصيلية تزداد مع ازدياد التردد ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير ، كما تم مقارنة الطرائق الثلاث مع بعضها البعض من خلال الشكل الموضح (4-42) والذي يبين تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد.



الشكل (4-42) مخطط لمقارنة بين تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد للطرائق الثلاث

من خلال مخطط المقارنة نلاحظ انه هناك اختلاف في سلوك التوصيلية بثبوت التردد والذي يفسر على اساس اختلاف طرائق تحضير العينة وتكون الاطوار المتعددة فيها والذي يسبب عدم التماثل في سلوك التوصيلية المتناوبة بالنسبة الى اتجاهات محاور الخلية. من خلال الجدول (4-21) يوضح التغيرات في التوصيلية المتناوبة باختلاف طرائق التحضير عند ترددات (50Hz) و (1MHz).

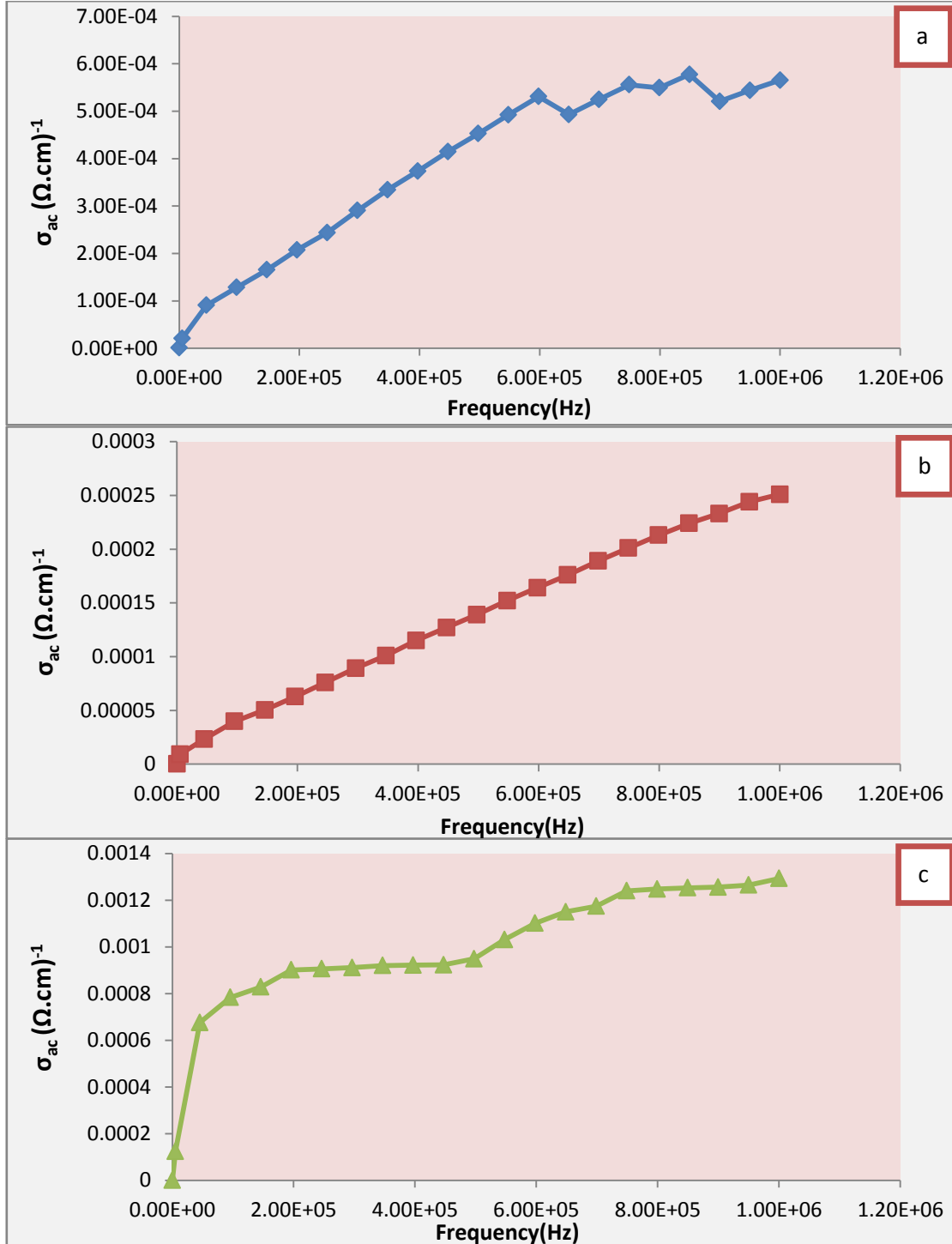
الجدول (4-21) قيم التوصيلية التبادلية عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (HBCCO)

الطريقة	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (50 Hz)	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (1MHz)
SSR	1.13	352
SG	0.52	30.912
PLD	5.37	1039

حيث نلاحظ هناك اختلافاً في قيم التوصيلية المتناوبة بصورة ملحوظة والسبب يعود الى اختلاف طرائق التحضير وظروفه والذي من الممكن ان يعمل على تشويه التركيب البلوري وتوليد الاطوار الثانوية والشوائب بالإضافة الى تأثير وجود العيوب البلورية.

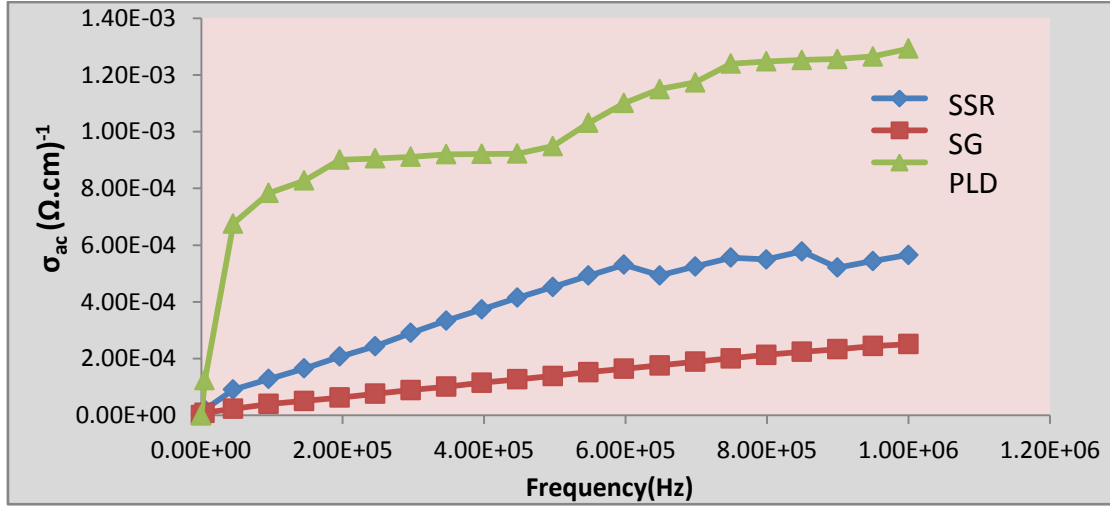
4-4-4-2 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$

من خلال عينات نظام (BBCCO) تم ملاحظة تأثير طرائق التحضير الثلاث (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) عند تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد وكما مبين في الشكل (4-43).



الشكل (4-43) تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد لعينات نظام (BBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث يلاحظ زيادة التوصيلية مع ازدياد التردد ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير، كما تم رسم مخطط توضيحي لمقارنة هذه الطرائق عند تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد، كما موضح في الشكل (4-44).



الشكل (4-44) مخطط لمقارنة بين تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد للطرائق الثلاث

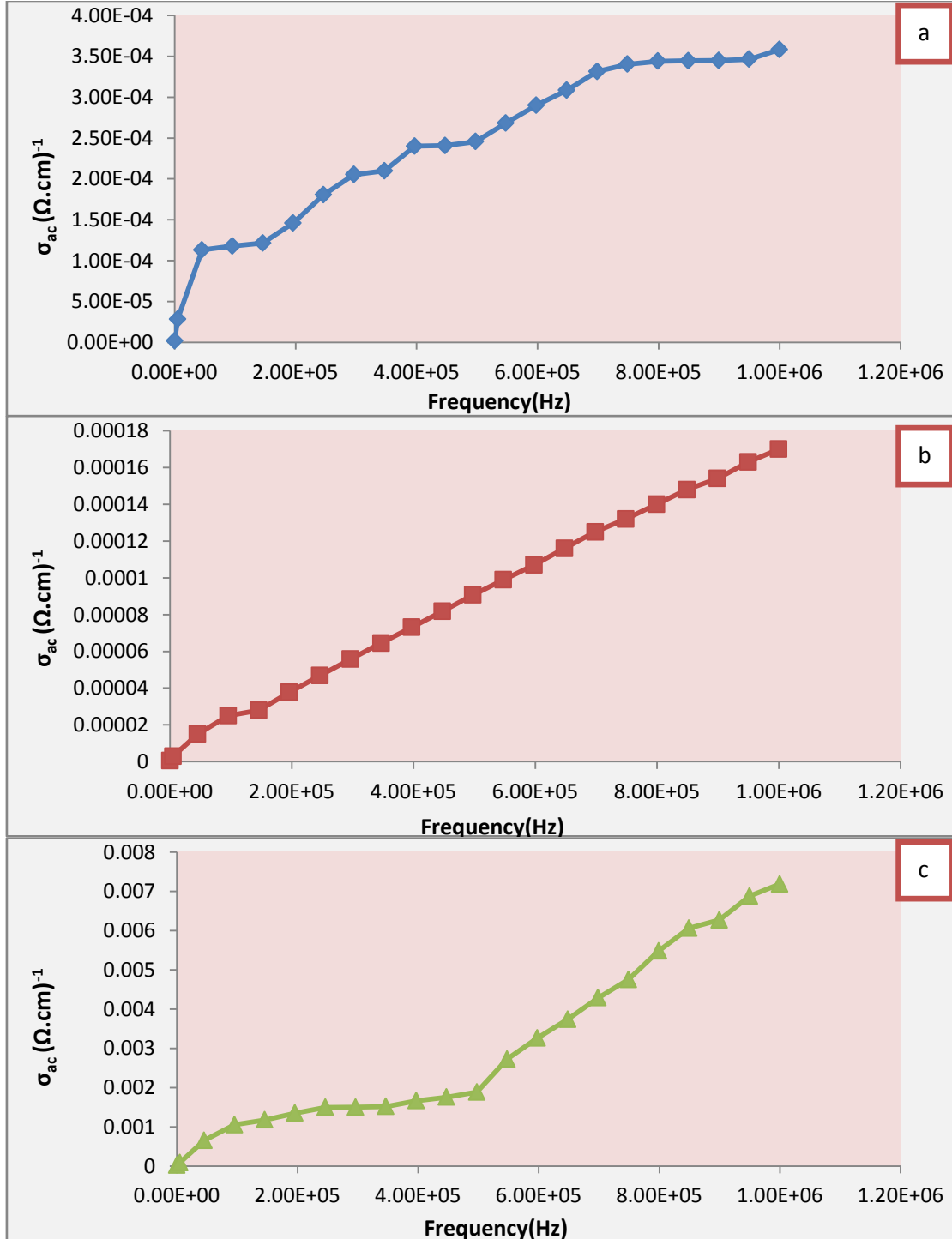
نلاحظ الاعتماد المباشر للتوصيلية المتناوبة على كل من التردد للمجال الكهربائي المسلط وكذلك على الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي وهذا ما تم تأكيده في المعادلة (3-12)، حيث ان التوصيلية الكهربائية في العوازل تنشأ من الالكترونات المثيجة والمنقلة الى حزمة التوصيل وكذلك الفجوات المتروكة في نطاق التكافؤ ويكون تغير التوصيلية صغيراً وبطيئاً عند الترددات الواطئة وكبيراً وسريعاً عند الترددات العالية وبزيادة درجة الحرارة، كما يلاحظ من خلال الجدول (4-22)، والذي يمكن ان تفسر على اساس الاختلاف في التركيب البلوري للعينة وتكون الاطوار المتعددة فيها والذي يسبب عدم التماثل في سلوك التوصيلية المتناوبة بالنسبة الى اتجاهات محاور الخلية (a,b,c).

الجدول (4-22) قيم التوصيلية التبادلية عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (BBCCO)

الطريقة	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (50 Hz)	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (1MHz)
SSR	0.73678	565.43
SG	0.207	251
PLD	6.09	1293

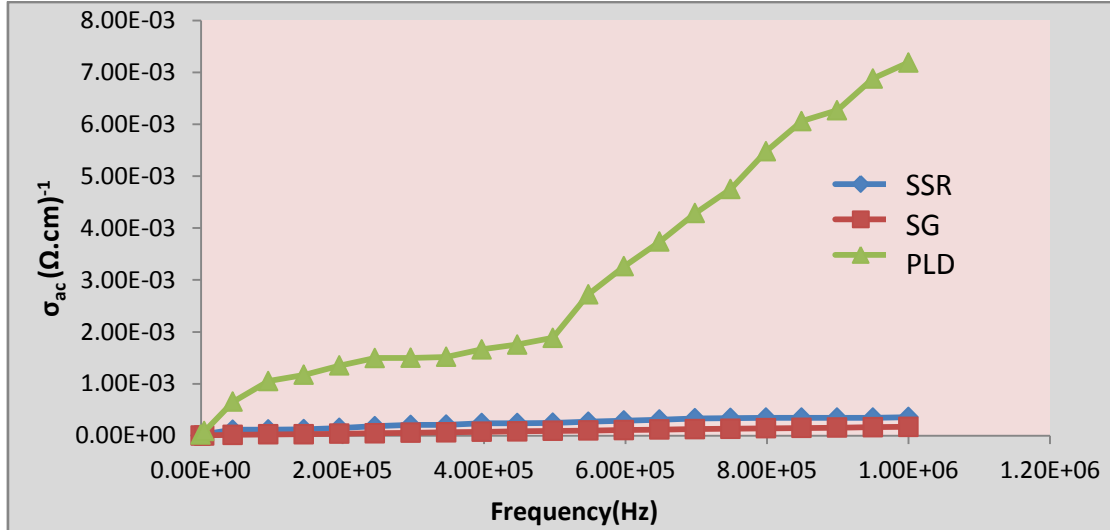
3-4-4-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2 Ba_2 Ca_2 Cu_{2.8} Zn_{0.2} O_{10+\delta}$

تم توضيح تأثير طرائق التحضير الثلاث المختلفة لعينات نظام (PBCCO) عند تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد ولمديات مختلفة تتراوح بين (50Hz-1MHz) عند درجة حرارة الغرفة، من خلال الشكل (4-45).



الشكل (4-45) تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد لعينات نظام (PBCCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b-SSR-الصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ وباختلاف طرائق التحضير ان التوصيلية تزداد مع ازدياد التردد ولجميع العينات، كما تم رسم مخطط توضيحي لمقارنة هذه الطرائق عند تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد، كما موضح في الشكل (4-46).



الشكل (4-46) مخطط لمقارنة بين تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد للطرائق الثلاث

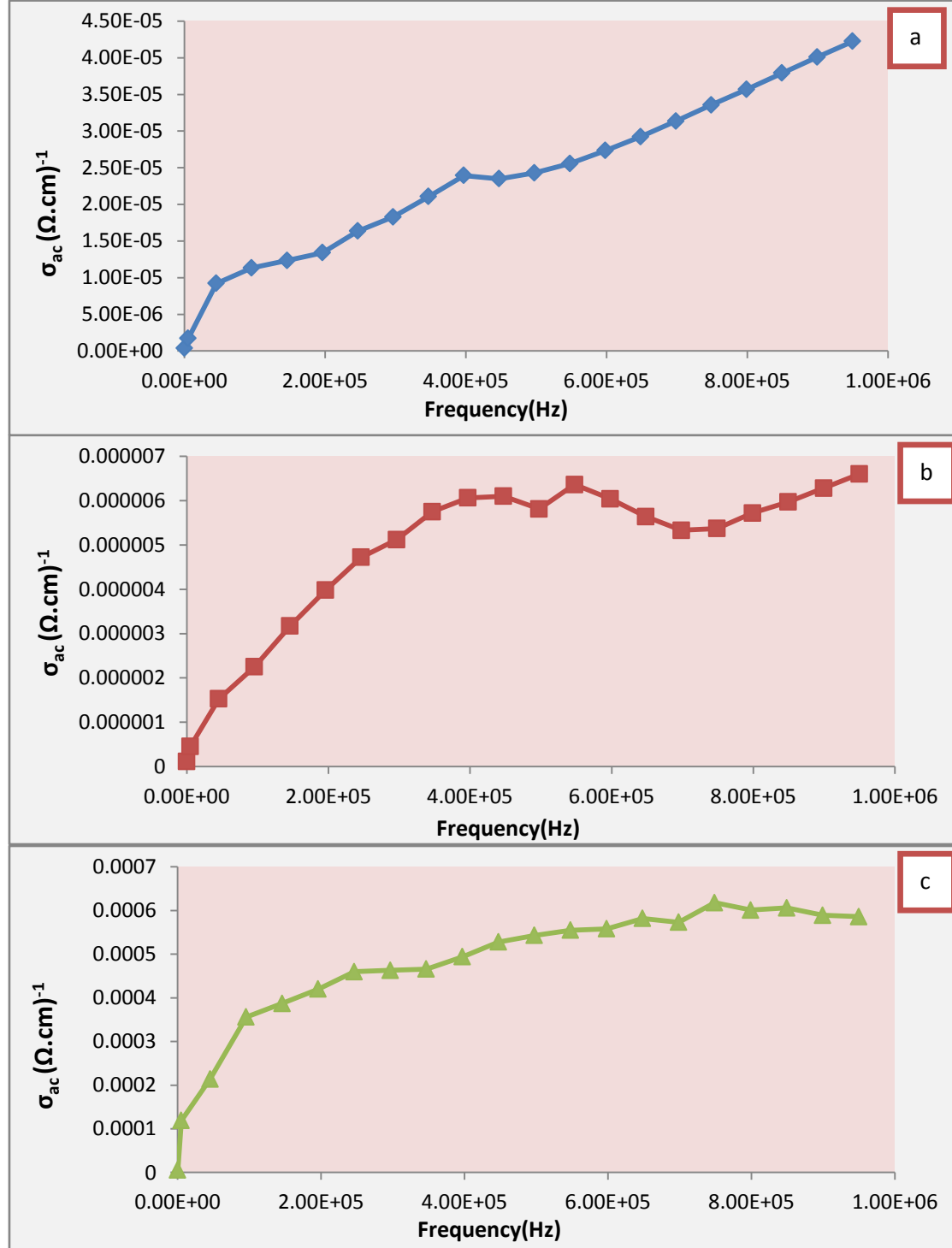
حيث نلاحظ من خلال الشكل (4-46) الاختلاف الحاصل في التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد باختلاف طرائق التحضير، والتي تمثل مقدار الفقدان الذي يحصل في العازل بسبب حركة ثنائيات القطب عند وقوع المادة العازلة تحت تأثير المجال المتناوب، حيث نلاحظ من خلال طريقة PLD ان هناك تغيراً صغيراً في التوصيلية عند الترددات الواطئة وكبيراً عند الترددات العالية مقارنة بطريقتي SG و SSR، حيث ممكن ان تفسر على اساس الاختلاف في التركيب البلوري للعيينة وتكون الاطوار المتعددة فيها والذي ينعكس على سلوك التوصيلية المتناوبة وعدم التماثل بالنسبة الى ثوابت الشبكة. وكما موضح من خلال الجدول (4-23).

الجدول (4-23) قيم التوصيلية التبادلية عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (PBCCO)

الطريقة	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (50 Hz)	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (1MHz)
SSR	1.9817	358.2
SG	0.63	170
PLD	18.01	7190

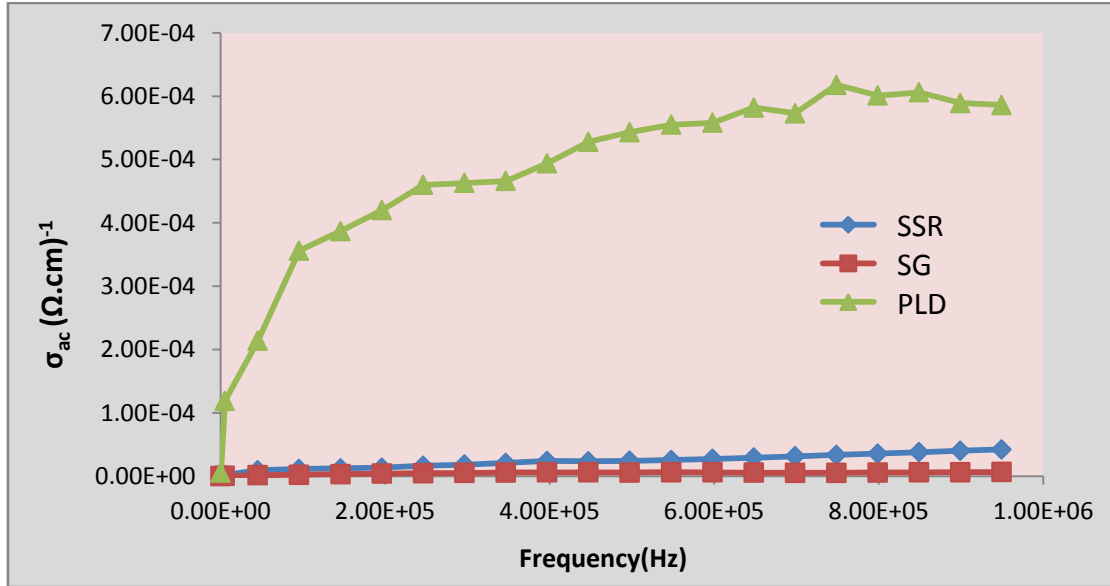
4-4-4-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$

يلاحظ من خلال الشكل (4-47) وبتأثير طرائق التحضير المختلفة (a- تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل c- الترسيب بالليزر النبضي) لنظام (YBCO)، تغير مقدار التوصيلية الكهربائية المتناوبة بتغير قيمة التردد ولمديات مختلفة.



الشكل (4-47) تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد لعينات نظام (YBCO) وباستخدام طريقة a-تفاعل الحالة الصلبة b- الصول جل SG c- الترسيب بالليزر النبضي PLD.

حيث نلاحظ ان التوصيلية تزداد مع ازدياد التردد ولجميع العينات باختلاف طرائق التحضير، ولمعرفة مدى الاختلاف بين طرائق التحضير لنفس المركب وتأثيره على تغير مقدار التوصيلية بتغير المجال الكهربائي المسلط. تم توضيح مقارنة بين هذه الطرائق، وكما مبين في الشكل (4-48).



الشكل (4-48) مخطط لمقارنة بين تغير التوصيلية المتناوبة كدالة للتردد للطرائق الثلاث

نلاحظ ان القيم المختلفة للتوصيلية المتناوبة والناجمة من اختلاف طرائق التحضير للمركب ممكن ان تعزى الى الية التنطط الموضعي او حركة التوجيه لثنائيات القطب، وان حركة هذه الايونات المنقلة من موقع الى اخر حسب الية التنفق بين حواجز الجهد المزدوجة غير المتماثلة اقترحت ان القيم العالية تتواجد في المواد متعددة الاطوار والتبلور والمختلفة في الحجم الحبيبي، وان الاختلاف في قيمة (σ_{ac}) ممكن ان يكون بسبب الاختلاف في نسبة الاوكسجين الذي ممكن ان يلاحظ في الانظمة فائقة التوصيل (HTSC) حيث ان التوصيلية المتناوبة ترتبط مع نسبة (Cu^{+3}) الموجودة في العينة، كما ان النقصان في التوصيلية المتناوبة ممكن ان يعزى الى زيادة في مراكز الكبح للحاملات [208]، وكذلك ممكن ان يرتبط مع تموضع حاملات الشحنة وعدم الانتظام ضمن الحبيبات حيث ان هذا يقلل من تأثير الازدواج ضمن الحبيبات بوساطة تفاعلات كولوم [209].

كما يوضح الجدول (4-24) التغيرات في التوصيلية المتناوبة باختلاف طرائق

التحضير عند ترددات (50Hz) و (1MHz).

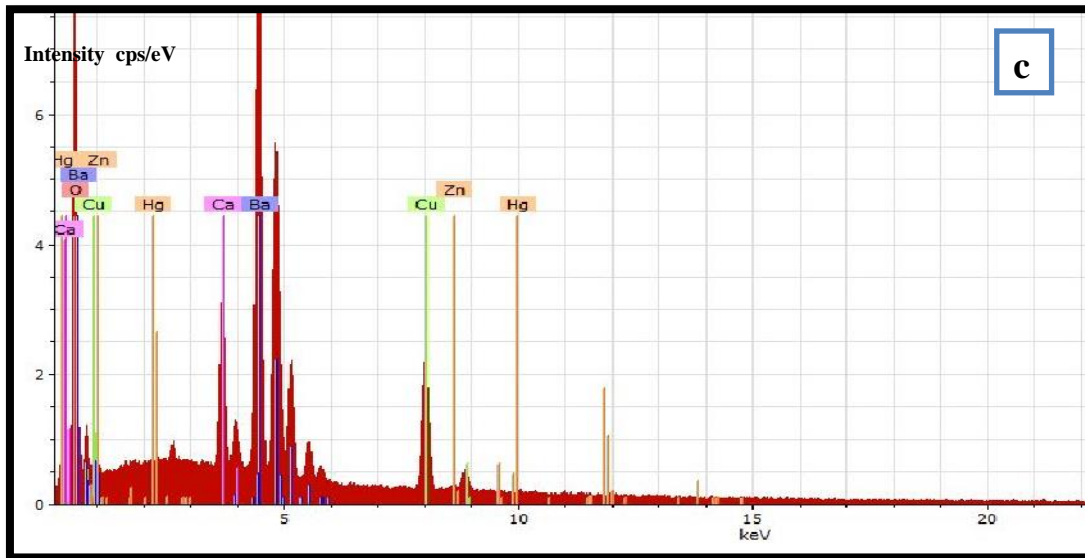
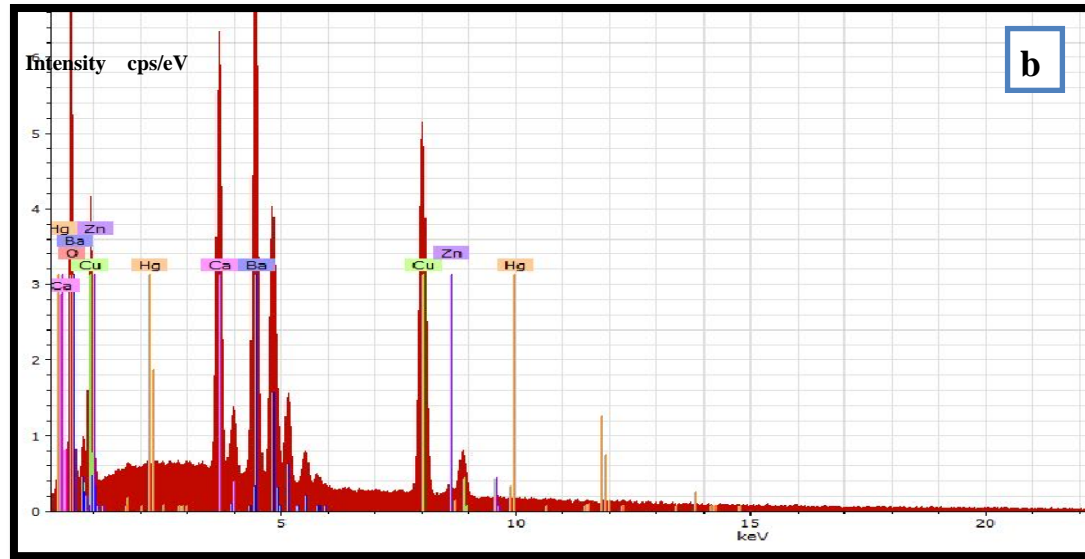
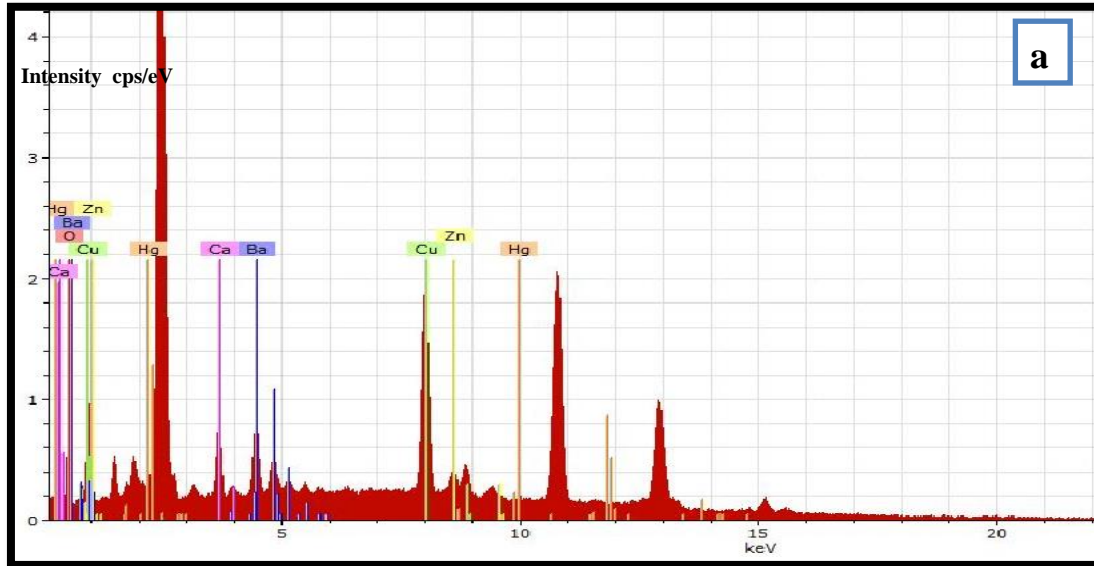
الجدول (4-24) قيم التوصيلية التبادلية عند تردد (50Hz) و (1MHz) لنظام (YBCO)

الطريقة	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (50 Hz)	$\sigma_{ac} * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ at (1MHz)
SSR	0.35811	42.236
SG	0.118	6.601
PLD	5.54	586

وبرأينا نرى ان نقصان التوصيلية بسبب الزيادة في التردد هو انه الزيادة في التردد ممكن ان تعطي سرعة اضافية مما يزيد من حركة الايونات ويعطيها فرصة اكبر للتشتت وزيادة التصادمات مع بعضها البعض، وبالتالي ممكن حصول التعادل بالشحنة اي الحصول على ذرة متعادلة او جزيئة متعادلة وبذلك تقل نسبة الايونات الموجبة والسالبة نتيجة لاتحادها فتقل التوصيلية. ان الاختلاف في الخواص العزلية ($\epsilon', \epsilon'', \tan\delta, \sigma_{ac}$) في الانظمة فائقة التوصيل التي تحت الدراسة ممكن ان يكون بسبب الاختلاف الكبير في سمك طبقات خزن الشحنات [210]، اما من حيث تأثير التردد على الخواص العزلية فممكن ان يفسر من ناحية الاستقطاب الاتجاهي الذي يرتبط بحركة القفز ثلاثية الابعاد (3D) لمراكز الشحنة الموضعية [211].

4-5 نتائج فحص طيف تشتت الطاقة (EDS) :

بعد تحضير العينات لجميع المركبات التي تحت الدراسة، ارتأينا ان نختار مركباً واحداً فقط ($HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$) والذي تم تحضيره بثلاث طرائق (a - تفاعل الحالة الصلبة b - الصول جل c - الترسيب بالليزر النبضي) ، لقياس تركيز نسب العناصر الداخلة في تكوينه، وذلك بعد استكمال جميع عمليات الحرق والتلدين للعينات، الشكل (4-49) يبين العلاقة بين شدة الاشعة الساقطة ومقدار الطاقة بالنسبة للإلكترون الساقط بـ (KeV) ولثلاثة طرائق.



الشكل (4-49) فحص EDS للمركب $(\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطرائق مختلفة
 a-تفاعل الحالة الصلبة SSR b-الوصول جل SG c-الترسيب بالليزر النبضي PLD.

من خلال الشكل (4-49) الذي يمثل التحليل الكمي والنوعي للمركب، تظهر النتائج احتواء العينات المحضرة بالطرائق المختلفة (a). تفاعل الحالة الصلبة و b. الصول جل و c. الترسيب بالليزر النبضي) على عناصرها الاولية ، وبالتالي تم التأكد من وجود جميع العناصر وانها لم تتغير كثيراً أثناء عملية التحضير في جميع عينات المركب وباختلاف طرائق التحضير. يبين الجدول (4-25) النسبة المئوية الوزنية والذرية لعناصر المركب ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$) والمحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.

الجدول (4-25) النسبة المئوية الوزنية والذرية لعناصر

المركب ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$) المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (SSR)

Element	Atomic %	Weight %
Hg	0.22	0.97
Ba	9.13	27.45
O	47.01	16.47
Ca	11.21	9.84
Cu	29.04	40.41
Zn	3.39	4.86
Total	100 %	100 %

كذلك الجدول (4-26) يبين نتائج فحوصات مقياس طيف تشتت الطاقة للعينه المحضرة بطريقة الصول جل.

الجدول (4-26) النسبة المئوية الوزنية والذرية لعناصر

المركب ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$) المحضر بطريقة الصول جل (SG)

Element	Atomic %	Weight %
Hg	0.23	1.07
Ba	12.12	39.30
O	59.64	22.53
Ca	8.93	8.45
Cu	18.92	28.41
Zn	0.16	0.24
Total	100 %	100 %

اما بالنسبة للعينه المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي فقد اجريت لها

فحوصات طيف تفريق الطاقة أيضاً للتأكد من وجود جميع العناصر في العينة وكما مبينة في الجدول (4-27).

الجدول (4-27) النسبة المئوية الوزنية والذرية لعناصر

المركب ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$) المحضر بطريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD)

Element	Atomic %	Weight %
Hg	0.25	1.14
Ba	18.59	57.32
O	66.65	23.95
Ca	5.86	5.28
Cu	8.63	12.28
Zn	0.02	0.03
Total	100 %	100 %

4-6 نتائج فحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) :

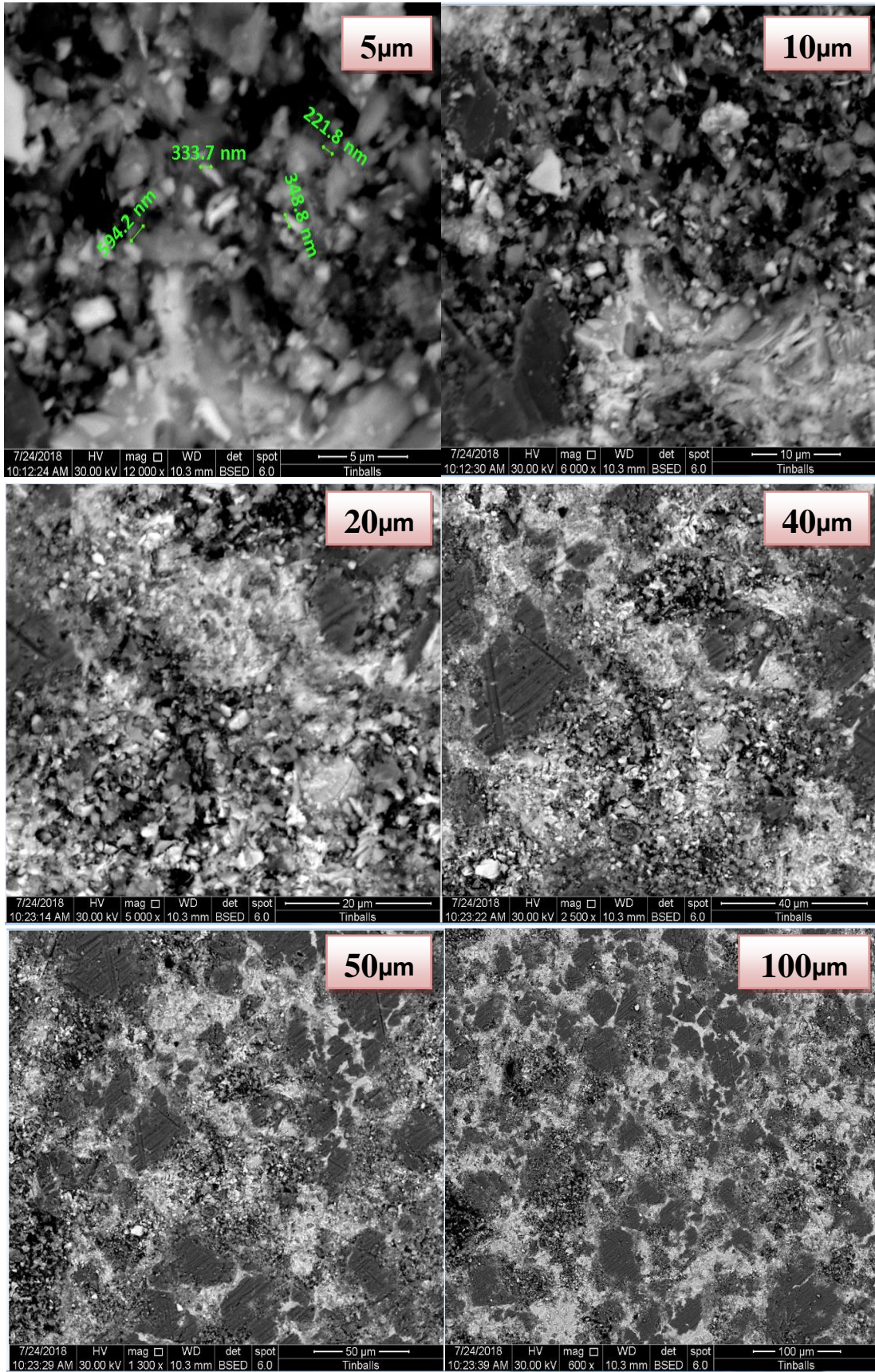
لأجل الحصول على صورة واضحة المعالم ودقيقة حول شكل وطبيعة الحبيبات ضمن سطح العينة المحضرة بالطرائق المختلفة، تم اعتماد الفحص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة الخصائص التركيبية السطحية للنماذج نظراً لما يمتلكه من قدرة تحليل عالية (بحدود 0.2nm) وقوة تكبير تصل لغاية (1.5×10^6) مرة مقارنة بالمجهر الضوئي. حيث تم تصوير العينات بعد اجراء عمليات التحضير الثلاث (تفاعل الحالة الصلبة والوصول لجل والترسيب بالليزر النبضي) لكل المركبات تحت الدراسة $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$ ، $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ و $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ وقد لاحظنا تغيراً ملحوظاً في حجم الحبوب وشكلها وتوزيعها بتغير طرائق التحضير للمركب نفسه مما يشير إلى تأثيرها على مورفولوجيا العينات. كما لوحظ ان هنالك مناطق داكنة ومناطق فاتحة كذلك وجود تعرجات مختلفة من مركب الى مركب اخر ومن طريقة تحضير لأخرى. ومن ملاحظة الشكل والتجانس في الصورة نلاحظ تحسين مواصفات المركب الفائق التوصيل بسبب اخذ المركبات الدور الكامل في التركيب

البلوري (الوقت الكافي لتشكيل وترتيب الذرات) من خلال المديات المنخفضة لارتفاع درجة الحرارة اللازمة في التلدين وانخفاضها بالمديات نفسها لدرجة حرارة الغرفة، حيث تعمل على زيادة طول المحور (c) بالنسبة لـ (a) و (b) [212-214].

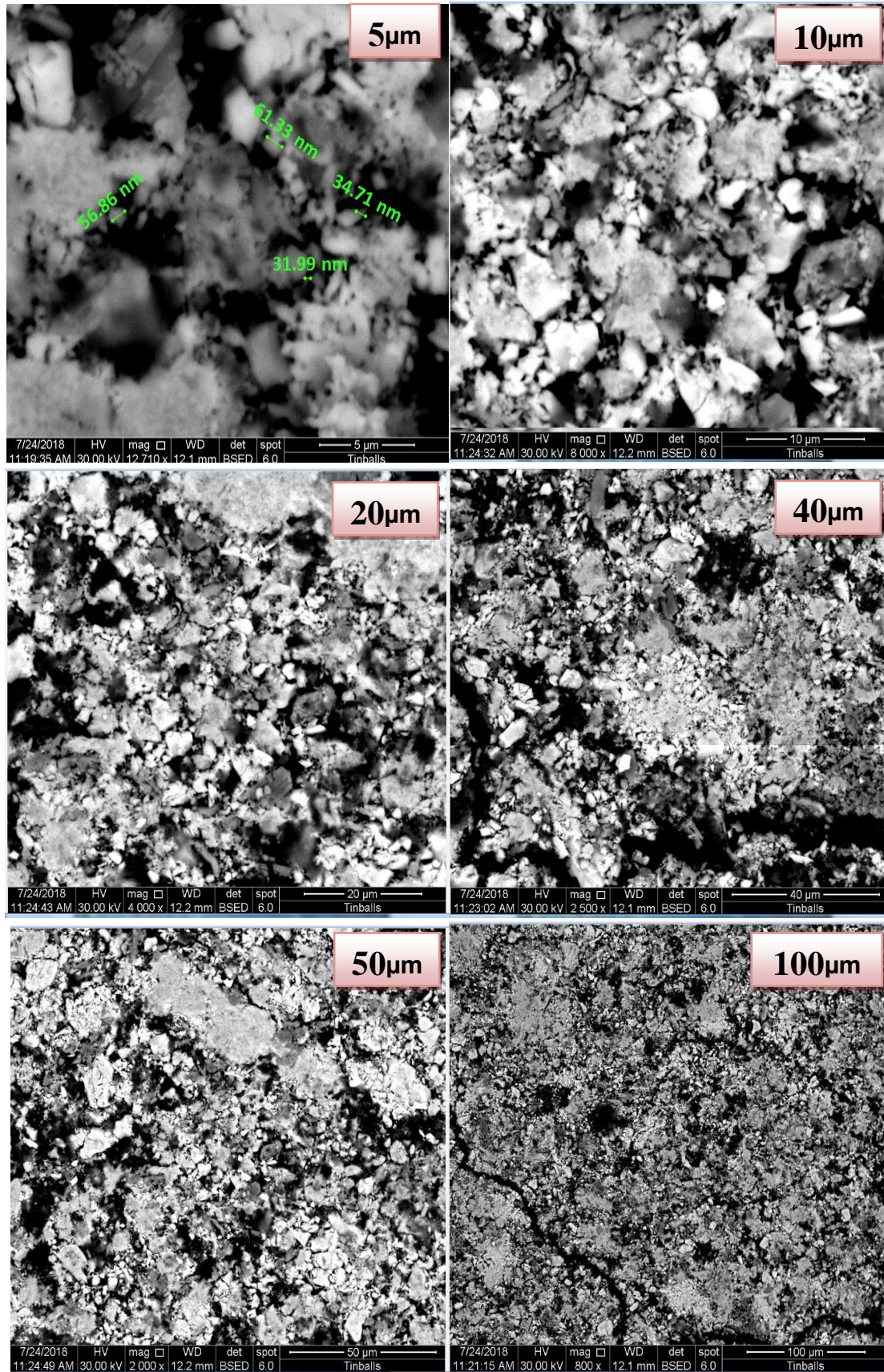
1-6-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$

لقد تمت دراسة مورفولوجيا المركب ($HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$) وتحت ضغط هيدروستاتيكي 7 طن ودرجة حرارة تلدين تتراوح بين ($800^{\circ}C$) و ($860^{\circ}C$) باختلاف طرائق التحضير. اذ لاحظنا من خلال دراسة المسح الالكتروني للعينة وعند درجة تكبير مختلفة تتراوح بين ($5, 10, 20, 40, 50, 100$) μm المناطق المضيئة او الفاتحة والمناطق الداكنة المظلمة ونسبة التجانس بالنسبة لهذا المركب.

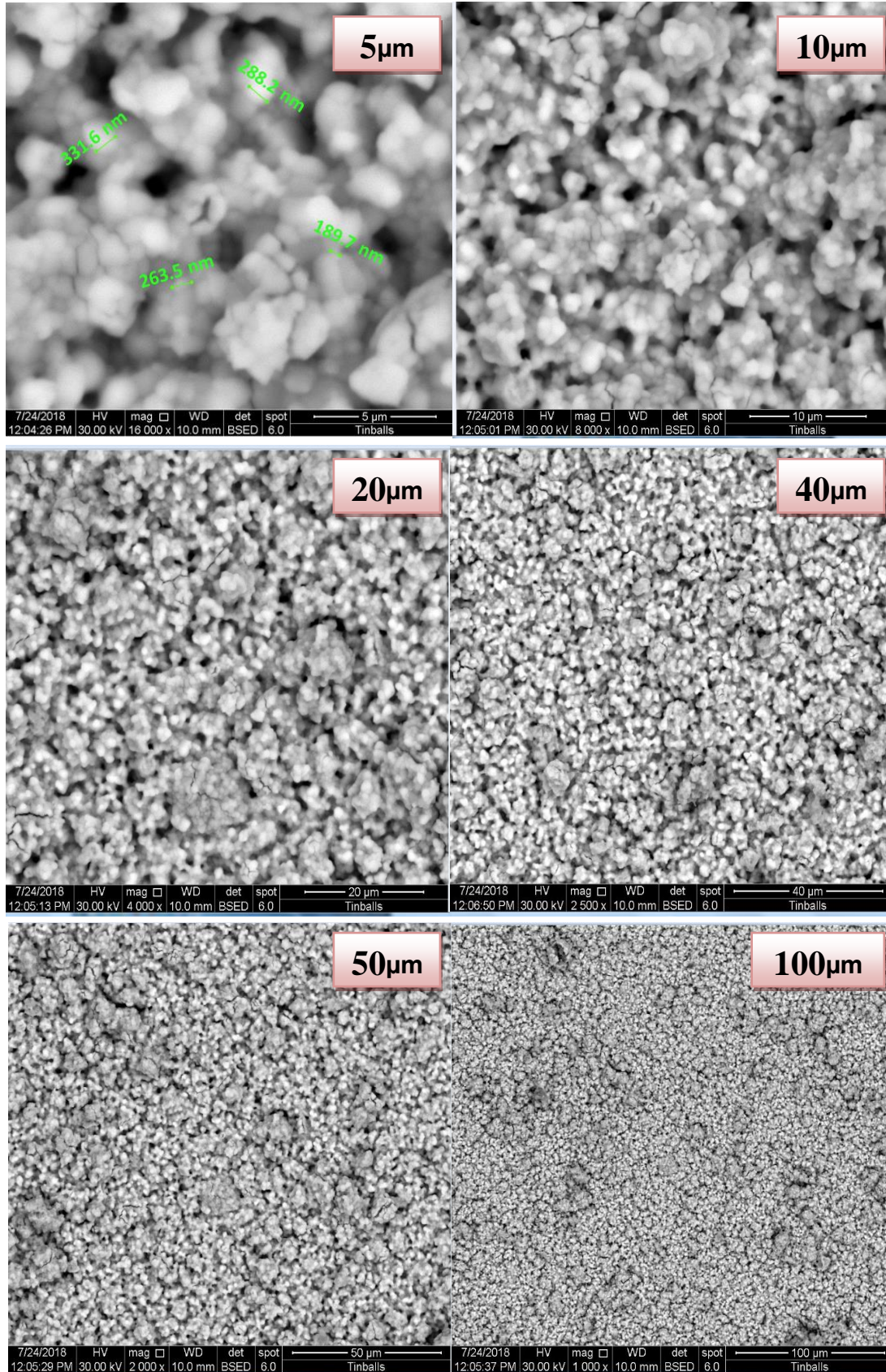
حيث تظهر الصور المجهرية المبينة في الاشكال (4-49, 50, 51)، تغيراً في الاحجام الحبيبية وتشكيل اطوار تركيبية متعددة. حيث وجد ان الاحجام الحبيبية تكون صغيرة في العينات المحضرة بطريقة الصول جل كما انها تمتلك تركيباً صفائحيّاً، كما في الشكل (4-50)، مقارنة بالطرائق الاخرى للعينة نفسها، وهذا مطابق للفحوصات السابقة، حيث من الممكن ان يكون لظروف التحضير الاثر الكبير في خواص العينات الناتجة من حيث (الحجم الحبيبي للمسحوق ، اسلوب الخلط والطحن، درجة حرارة التلبيد، طول مدة التلبيد)، كما وجد ان العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة انها تمتلك تركيباً رقائقياً ، شكل (4-49). واطهرت النتائج للعينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي تواجد تراكيب حبيبية على شكل صفائح مظلمة وجسيمات مضيئة على شكل بقع، كما في الشكل (4-51).



الشكل (4-49) الفحص المجهري SEM لمركب $(\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وعند درجة تكبير $(100, 50, 40, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي



الشكل (4-50) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الصول جل وعند درجة تكبير $(100,50,40,20,10,5)\mu\text{m}$ على التوالي

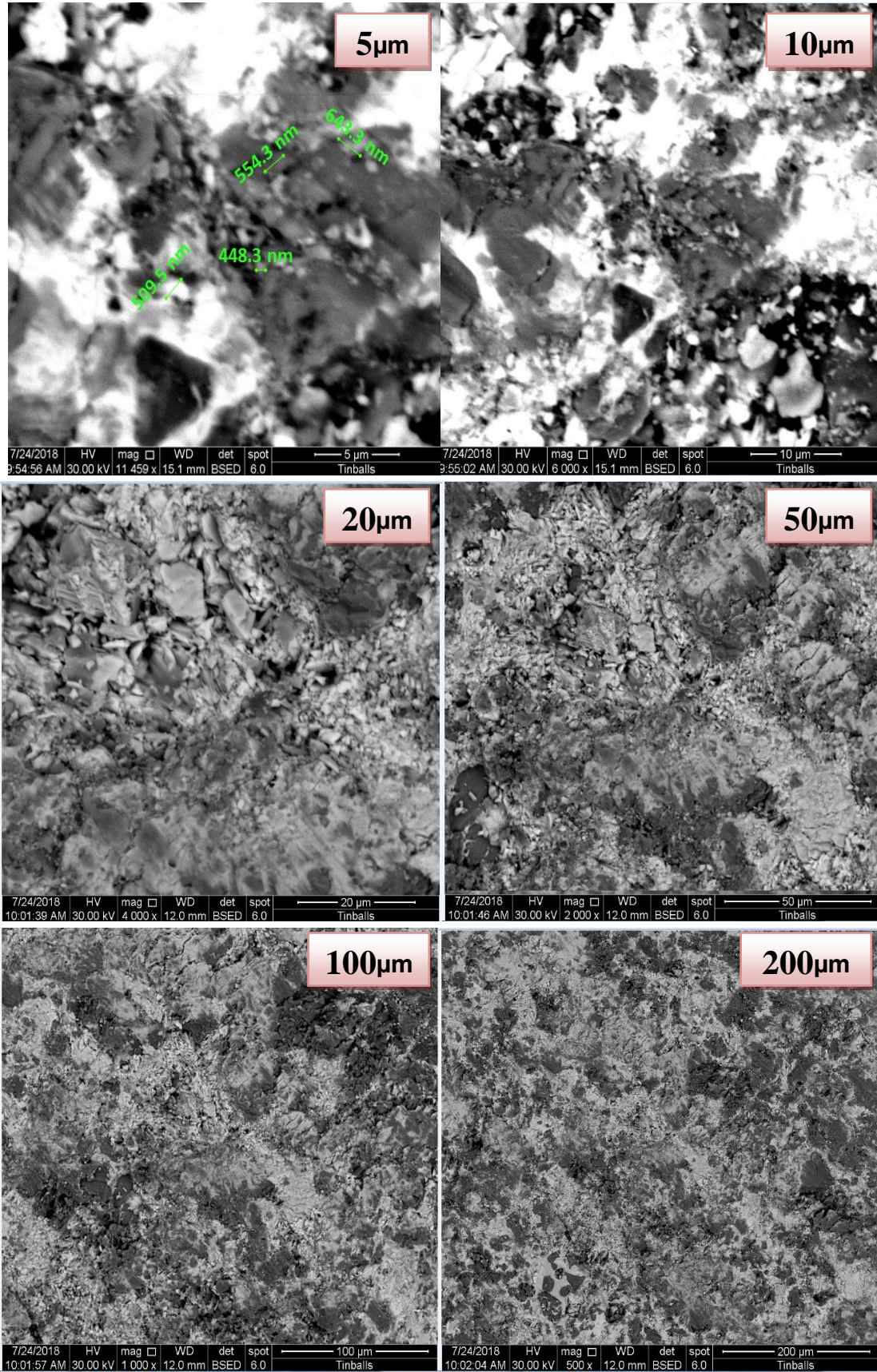


الشكل (4-51) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وعند درجة تكبير $(100, 50, 40, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي

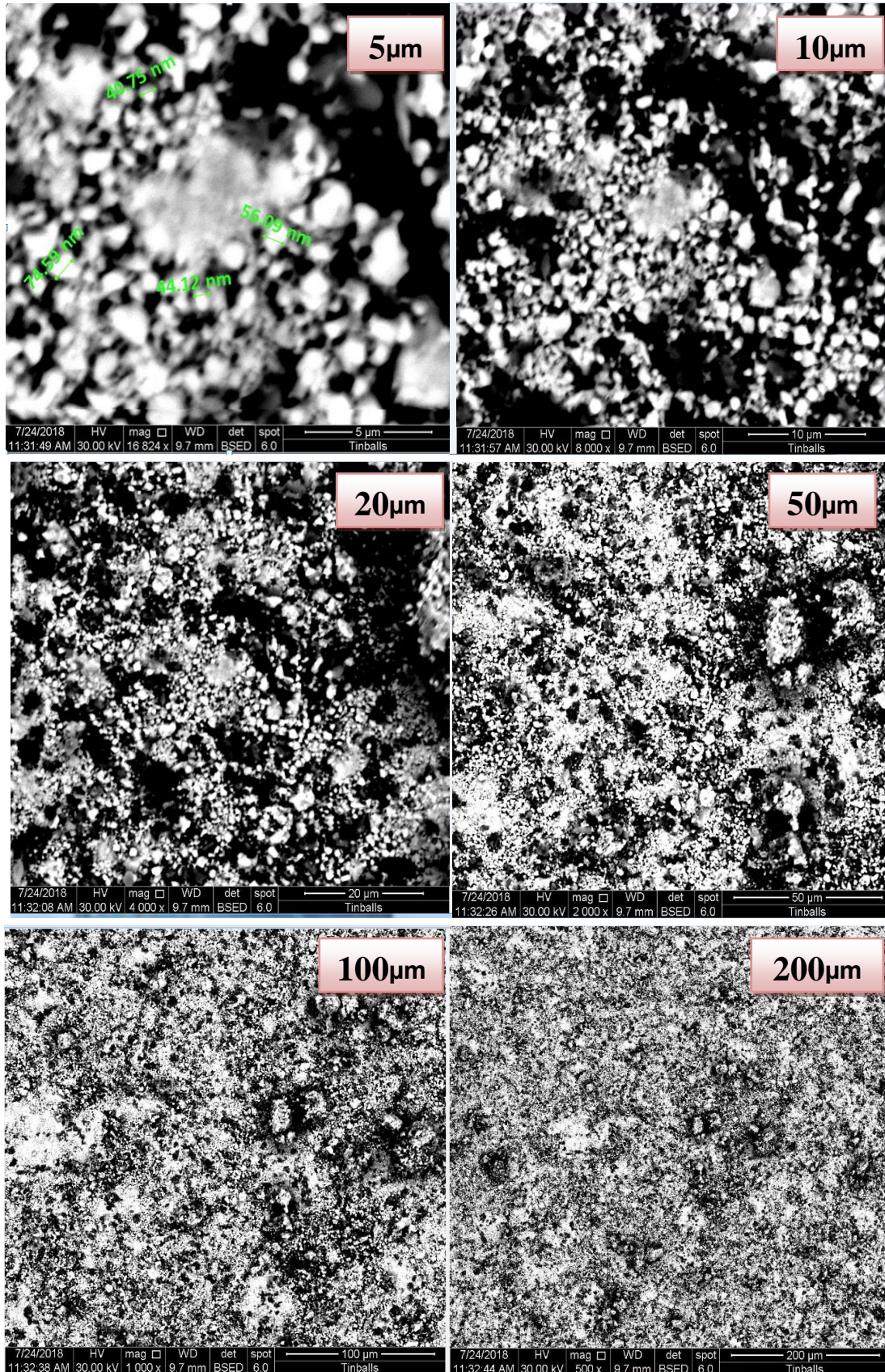
4-6-2 تأثير طرائق التحضير على المركب $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$

لقد تمت دراسة مورفولوجيا المركب ($\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$) بواسطة المجهر الالكتروني SEM وتحت ضغط هيدروستاتيكي 7 طن ودرجة حرارة تليد تتراوح بين (800°C) و (820°C) باختلاف طرائق التحضير. اذ لاحظنا الانتظام في تجانس المادة وكما لاحظنا ظهور المناطق المظلمة الداكنة والمناطق المضيئة وعند درجة تكبير مختلفة تتراوح بين $(200,100,50,20,10,5)\mu\text{m}$.

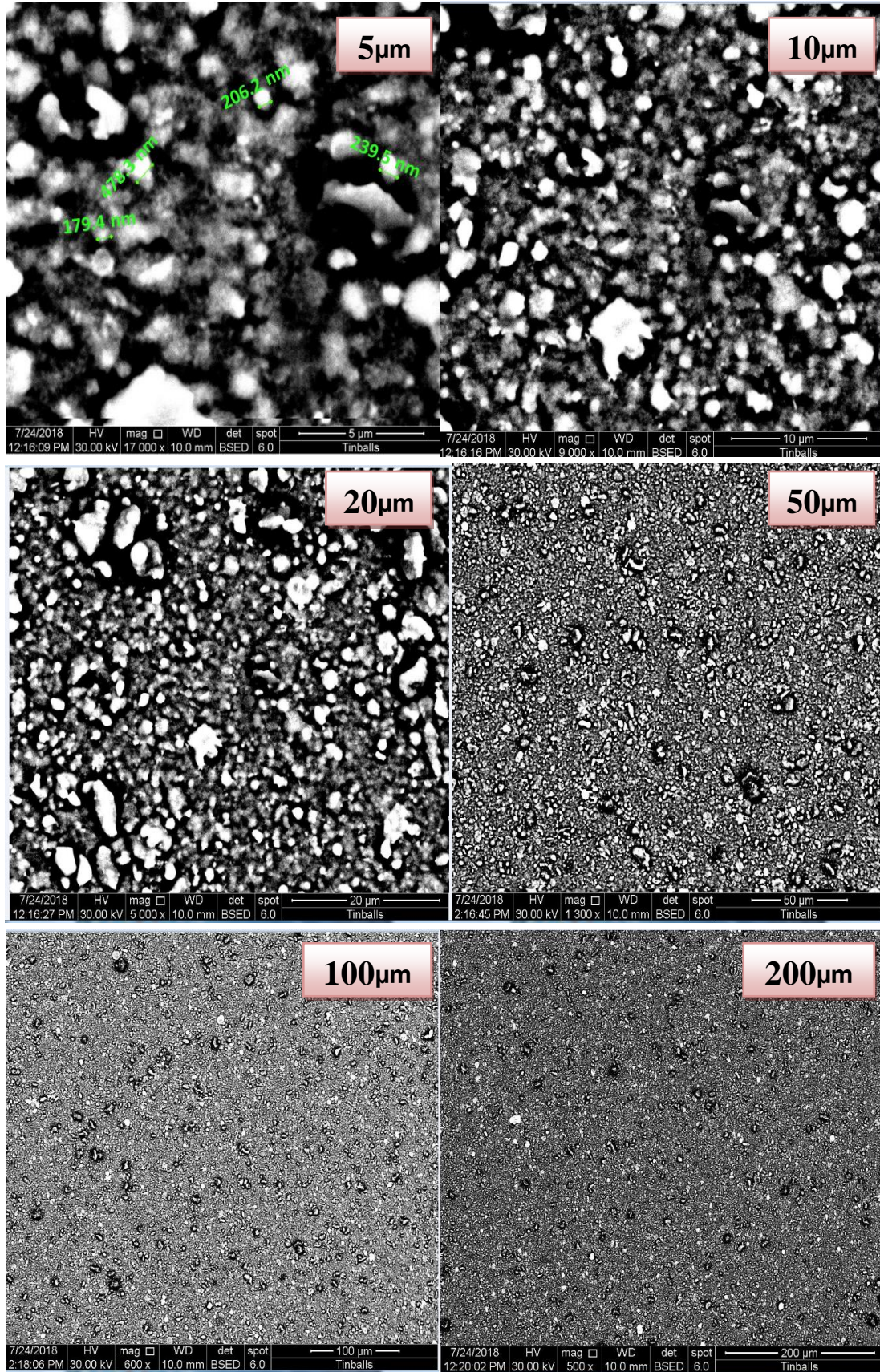
لاحظنا من خلال الاشكال والصور المتباينة باختلاف طرائق التحضير للمركب تجانس المادة وظهور حبيبات كبيرة الحجم وهذه الاحجام للحبيبات تتفق مع نتائج (XRD) من حيث ظهور قمم حادة، إذ ان القمم الحادة ونقصان عرضها يشير لزيادة حجم الحبيبات (حسب معادلة شيرر)، وان زيادة حجم الحبيبات تعني نقصان مساحة الحدود الحبيبية والتي بدورها تعرقل حركة حاملات التيار الفائق التوصيل الكهربائي وكما لاحظنا ظهور المناطق المظلمة والمناطق المضيئة، إذ ان نسبة المناطق الداكنة أكثر من المناطق المضيئة فضلاً أنها كانت متجانسة. وهذا يدل على زيادة نسبة الاوكسجين فقد تطابقت مع دراسة حيود الاشعة السينية للمركب وزيادة درجة الحرارة الحرجة لهذا المركب، ومن خلال صور العينات نلاحظ تحسين مواصفات المركب الفائق التوصيل الكهربائي من حيث التجانس وامتلاك التركيب الصفائحي للحبيبات وبالخصوص العينات المحضرة بطريقة الصول جل مقارنة بالطرائق الاخرى للعينات نفسها، شكل (53-4)، والسبب ذلك يعود في تقديرنا الى دقة الوزن والمزج والطحن الجيد والذي وصل الى حالة من الذوبانية والتي تعمل على دعم نمو الاطوار الواطئة والشوائب على حساب تكون الطور العالي وتشكيله وكذلك دقة عملية الكبس للمركب والدقة في اجراء عملية التليد، وهذا يدعم النتائج التي حصلنا عليها في اغلب الفحوصات. كما لاحظنا تكوين جسيمات صفائحية سوداء وحبيبات صغيرة نتيجة الطور المرتفع كما أشار إليه لوبيرا [215].



الشكل (4-52) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وعند درجة تكبير $(200, 100, 50, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي



الشكل (4-53) الفحص المجهري SEM للمركب $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الصول جل وعند درجة تكبير $(200, 100, 50, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي

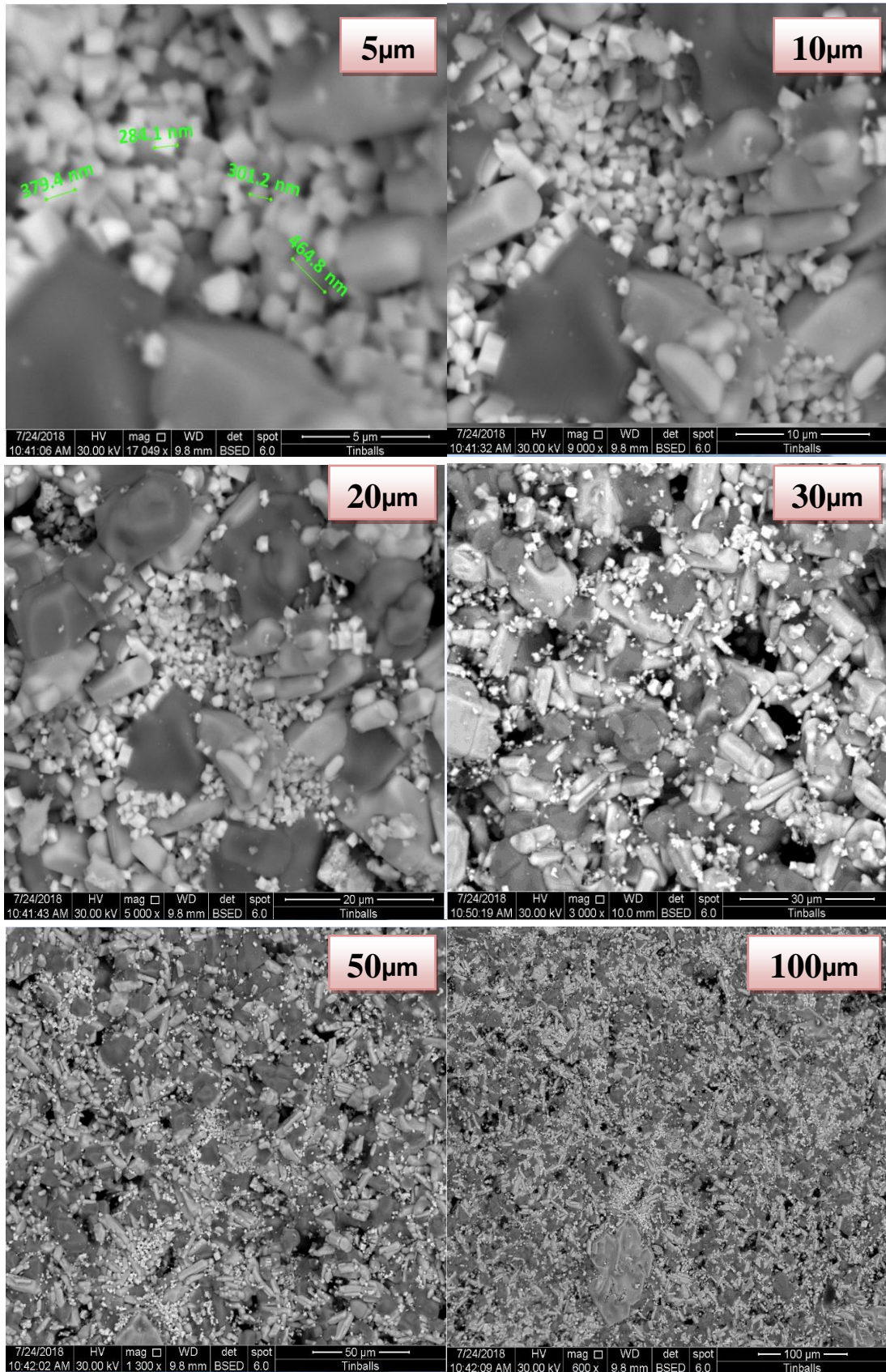


الشكل (4-54) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وعند درجة تكبير $(200, 100, 50, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي

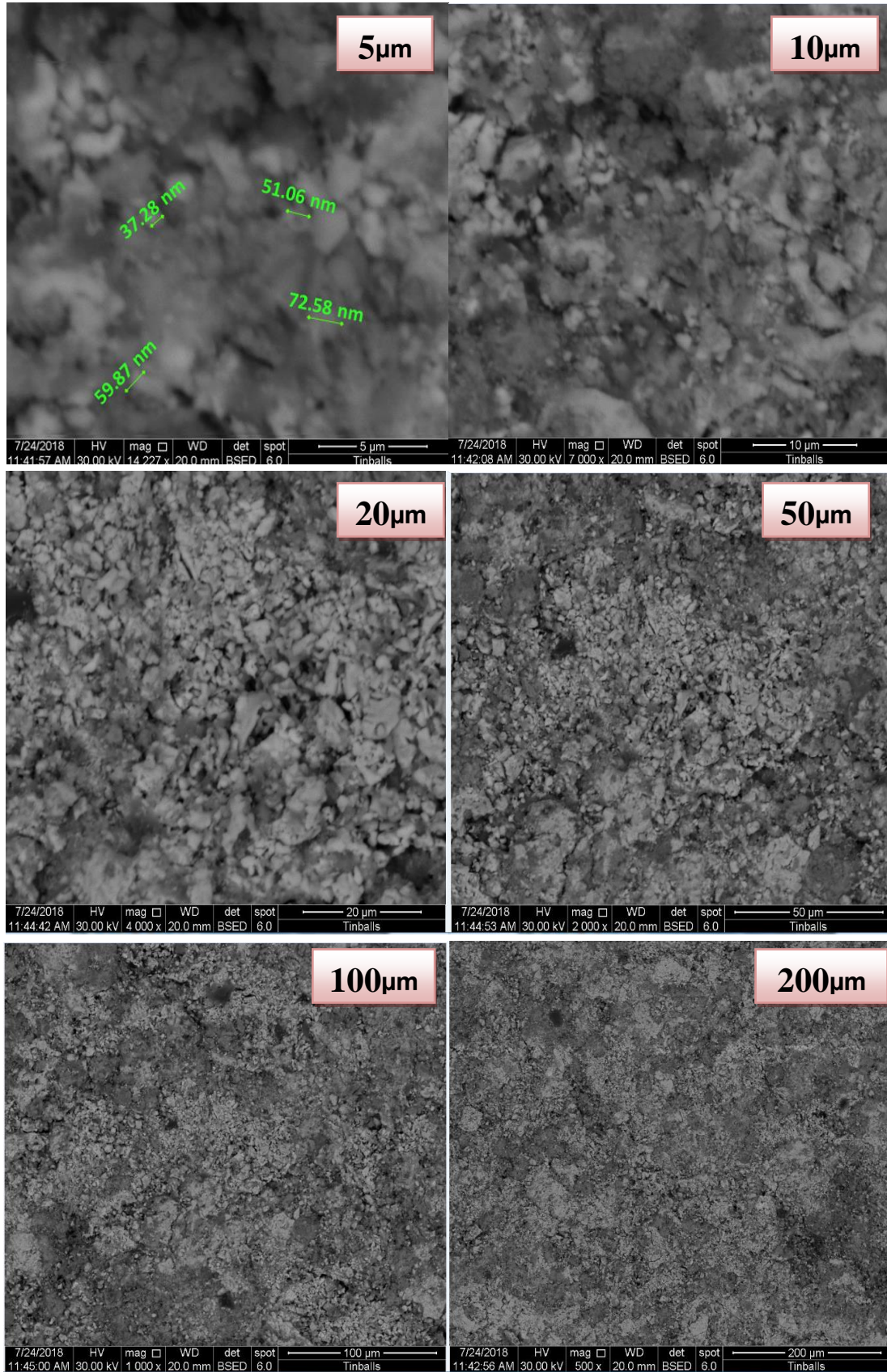
3-6-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$

تمت دراسة مورفولوجيا المركب ($Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$) بواسطة المجهر الالكتروني SEM وتحت ضغط هيدروستاتيكي 7 طن ودرجة حرارة تلييد تتراوح بين ($800^{\circ}C$) و ($860^{\circ}C$) مع اختلاف طرائق التحضير. اذ لاحظنا الانتظام في تجانس المادة وكما لاحظنا ظهور المناطق المظلمة الداكنة والمناطق المضيئة (نسبة المناطق الداكنة اكثر من المضيئة وكانت متجانسة) وعند درجة تكبير مختلفة تتراوح بين $(5,10,20,40,50,100,200)\mu m$. كما لوحظ تكوين جسيمات صفائحية سوداء وحبيبات صغيرة. وهي نتيجة الطور المرتفع كما اعتقد وأشار إليه لوبييرا وآخرون [215]، وكما موضح في الاشكال (4-55,56,57).

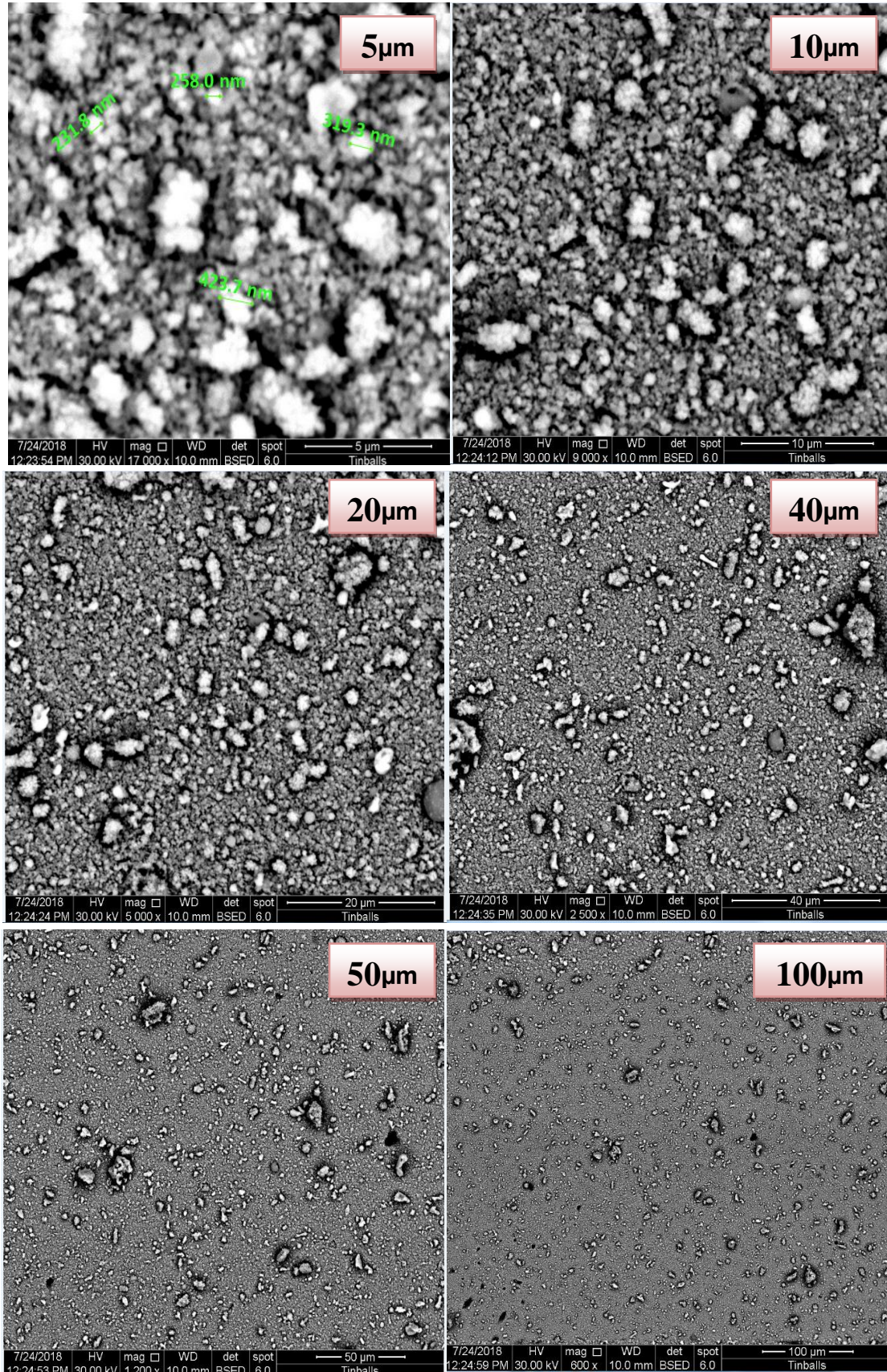
كما لوحظ في العينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي، شكل (4-57)، ان هناك جسيمات لامعة، وتختلف كثافة الجسيمات اللامعة بشدة على سطح الغشاء من عينة إلى أخرى، اما في العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، شكل (4-55)، فيوضح أن توزيع حجم الحبيبات متجانس إلى حد ما. وفي العينات المحضرة بطريقة الصول جل، شكل (4-57)، نلاحظ تميزها بوجود حبيبات صغيرة الحجم مقارنة بالعينات المحضرة من الطرائق الاخرى والتي من خلالها سوف تزيد من مساحة السطح الملاصق بين الحبيبات (زيادة مساحة الحدود الحبيبية)، ولذا سوف تزيد من درجة حرارة الانتقال، وهذا ما تم الوصول اليه من خلال اغلب الفحوصات السابقة. كما لاحظنا من خلال الاشكال والصور المتباينة بالعينات المحضرة بطريقتي تفاعل الحالة الصلبة والترسيب بالليزر النبضي للمركب نفسه، وتجانس المادة وظهور حبيبات كبيرة الحجم، حيث تشير الى زيادة حجم الحبيبات ونقصان مساحة الحدود الحبيبية. ومن خلال صور طرائق التحضير نلاحظ تحسين مواصفات المركب الفائق التوصيل الكهربائي من حيث التجانس، والسبب ذلك يعود في تقديرنا الى الدقة في اجراءات التحضير وكذلك معاملته حرارياً وبمدى حراري قليل، وبذلك اخذ المركب دور الكمال في التركيب البلوري. [216]



الشكل (4-55) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وعند درجة تكبير $(100, 50, 30, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي



الشكل (56-4) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الصول جل وعند درجة تكبير $(200,100,50,20,10,5)\mu\text{m}$ على التوالي



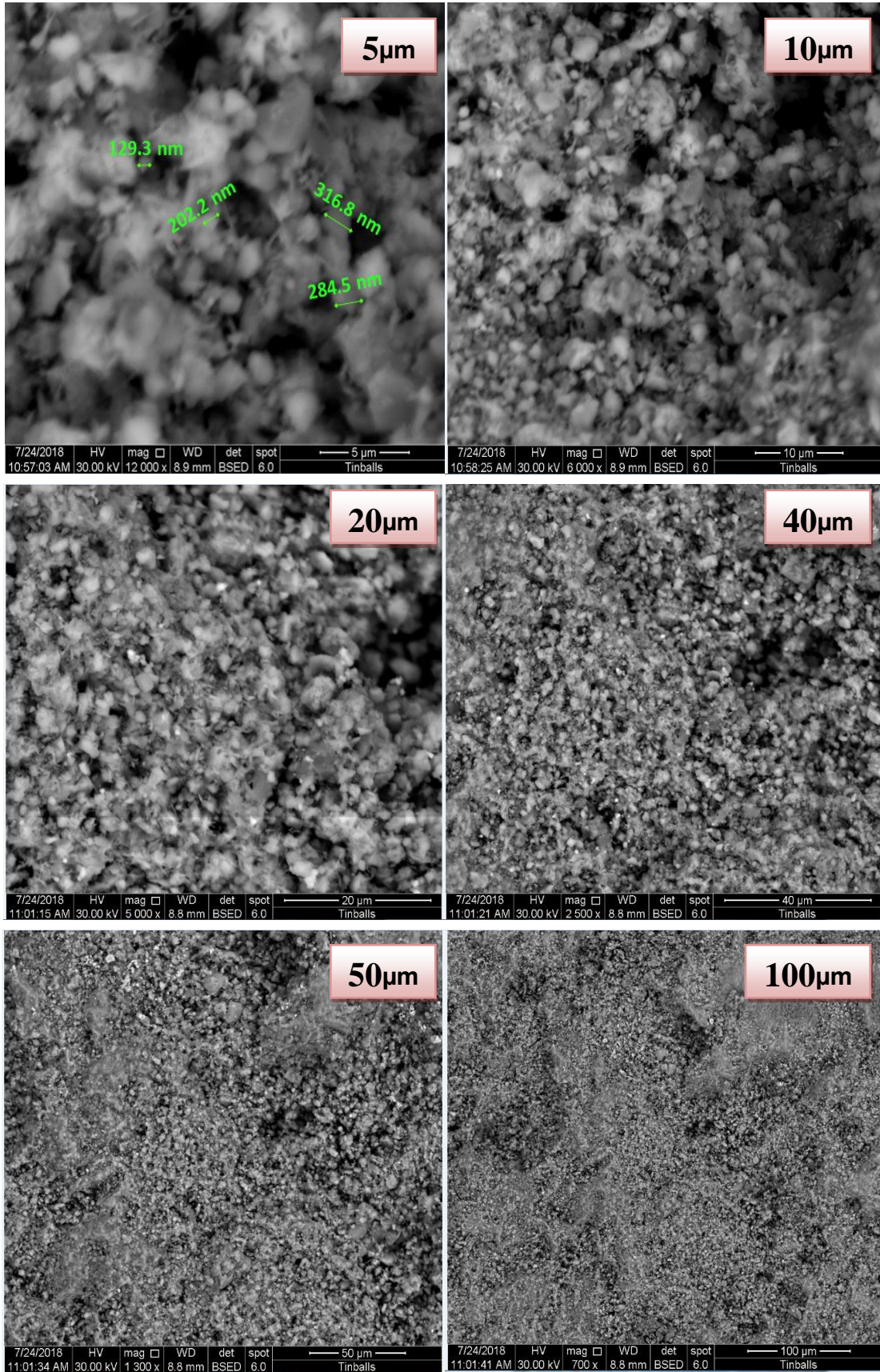
الشكل (4-57) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وعند درجة تكبير $(100, 50, 40, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي

4-6-4 تأثير طرائق التحضير على المركب $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$

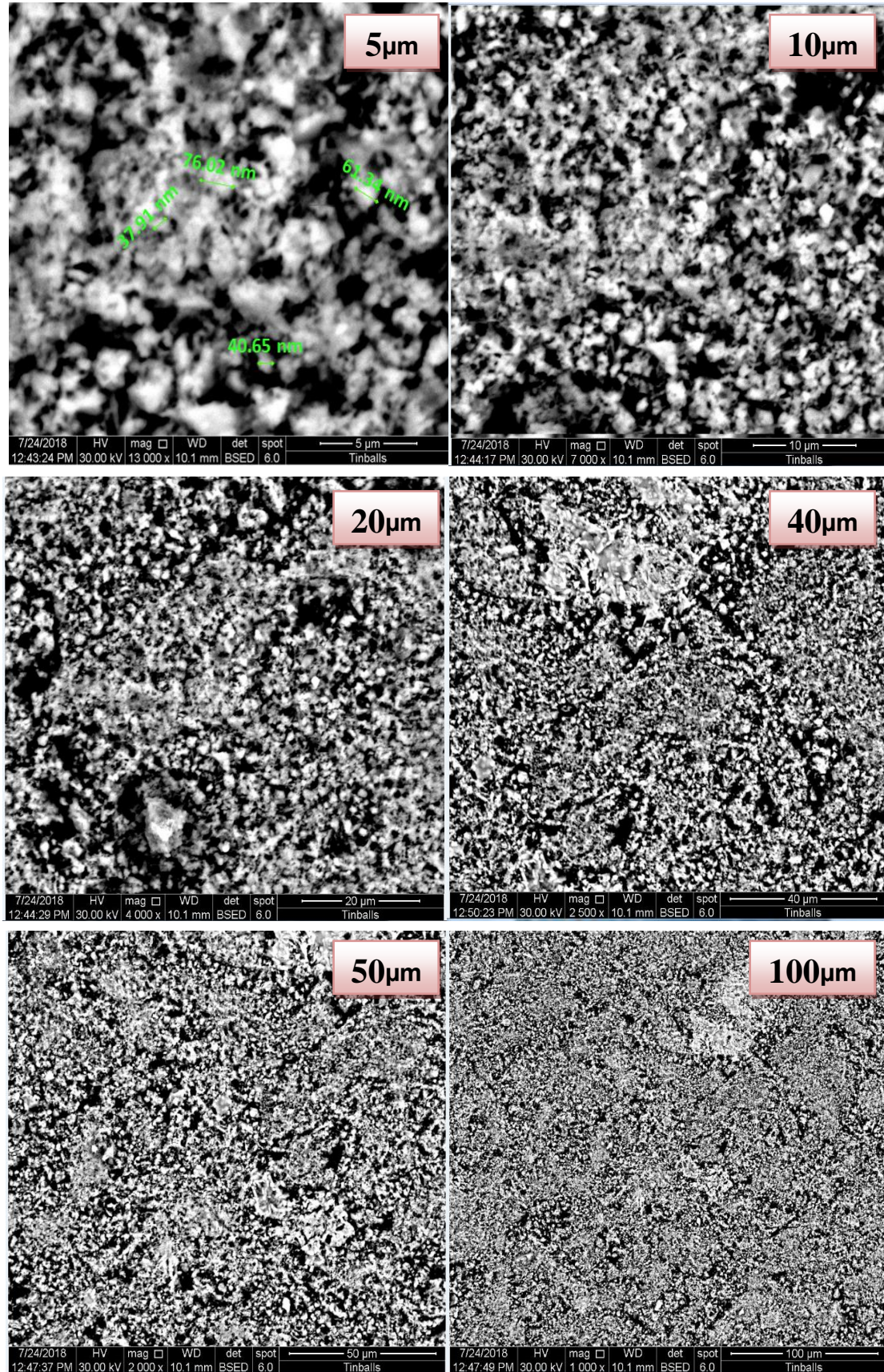
كما تمت دراسة مورفولوجيا المركب للمركب $(YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta})$ بواسطة المجهر الالكتروني SEM وتحت ضغط هيدروستاتيكي 7 طن ودرجة حرارة تليد تتراوح بين $(800^\circ C)$ و $(860^\circ C)$ باختلاف طرائق التحضير. اذ لاحظنا الانتظام في تجانس المادة وكما لاحظنا من ظهور المناطق المظلمة الداكنة والمناطق المضيئة وعند درجة تكبير مختلفة تتراوح بين $(100,50,40,20,10,5)\mu m$.

حيث لاحظنا من خلال الاشكال والصور المتباينة باختلاف طرائق التحضير للمركب تجانس المادة وظهور حبيبات كبيرة الحجم وصغيرة الحجم باختلاف طرائق التحضير وكما مبين في الاشكال $(4-58,59,60)$ ، وهذه الاحجام للحبيبات تتفق مع نتائج (XRD) ، وان زيادة حجم الحبيبات تعني نقصان مساحة الحدود الحبيبية والتي بدورها تعرقل حركة حاملات التيار الفائق التوصيل الكهربائي وكما لاحظنا ظهور المناطق المظلمة والمناطق المضيئة إذ ان نسبة المناطق الداكنة أكثر من المناطق المضيئة فضلاً عن انها كانت متجانسة.

ففي العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، شكل $(4-58)$ ، نلاحظ حبيبات هذه العينة تكون ذات نوع صفائحي وعدد قليل من حبيبات الإبرية، كما نلاحظ أن توزيع حجم الحبيبات متجانس إلى حد ما. اما بالنسبة للحجوم الحبيبية فنلاحظ ان احجامها مختلفة باختلاف طرائق التحضير، حيث من خلال الاشكال المبينة في العينات المحضرة بطريقة الصول جل، شكل $(4-59)$ ، نلاحظ ان الحبيبات صغيرة الحجم مقارنة بالعينات المحضرة بطريقتي تفاعل الحالة الصلبة والترسيب بالليزر النبضي، والذي من الممكن ان يعزى الى ان العينات المحضرة بطريقة الصول جل قد اخذت التركيب الامثل والانتظام الافضل بسبب حصول حالة الاستقرار في الطور العالي من زيادة مساحة الحدود الحبيبية بين الحبيبات المتجانسة، وهذا تماماً ما تم التوصل اليه من خلال الفحوصات السابقة.

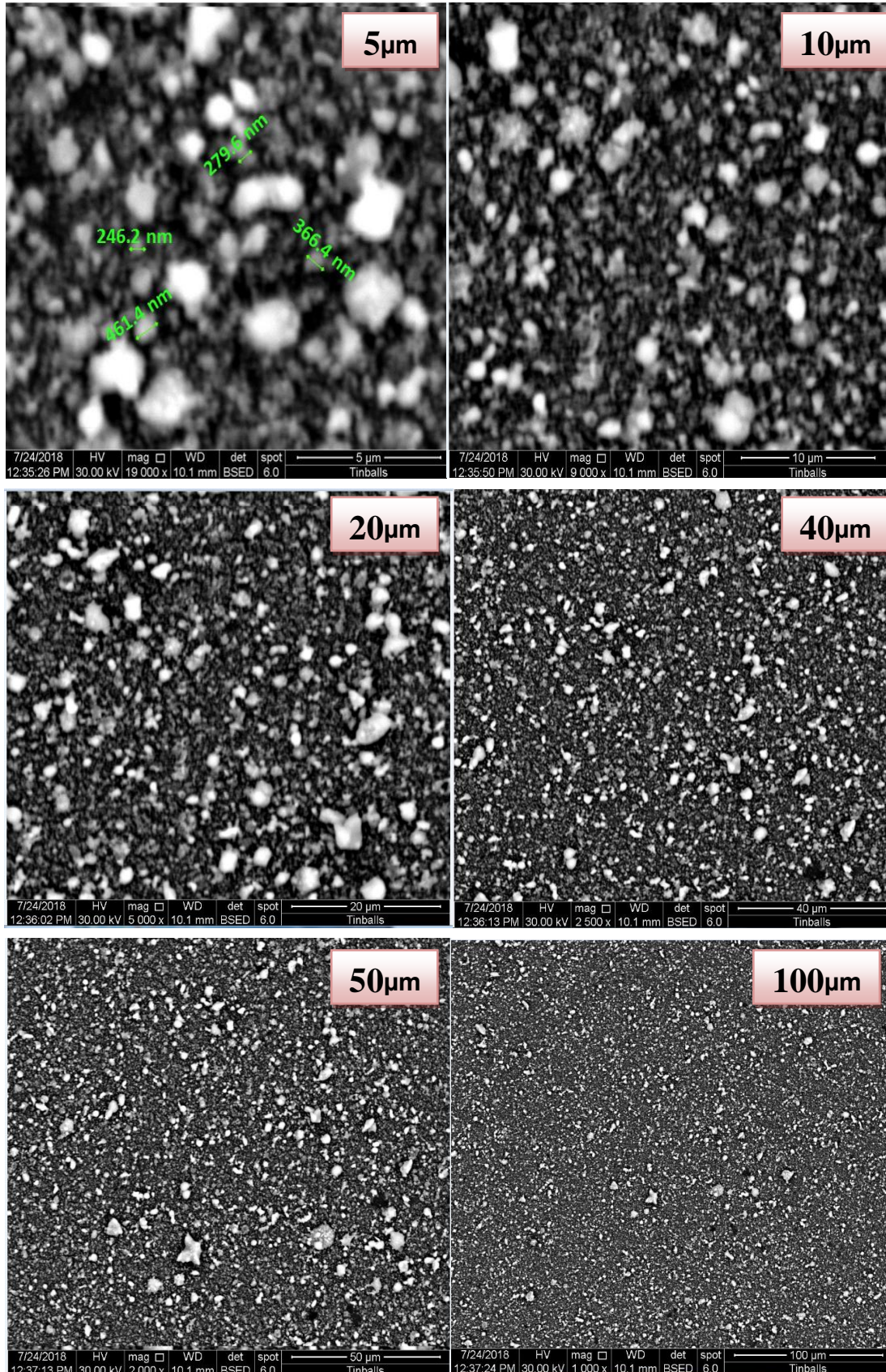


الشكل (4-58) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة وعند درجة تكبير $(100,50,40,20,10,5)\mu\text{m}$ على التوالي



الشكل (4-59) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة

الصول جل وعند درجة تكبير $(100, 50, 40, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي



الشكل (4-60) الفحص المجهرى SEM للمركب $(\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta})$ المحضر بطريقة الترسيب بالليزر النبضي وعند درجة تكبير $(100, 50, 40, 20, 10, 5)\mu\text{m}$ على التوالي

4-7 مقارنة بين العينات للمركبات الأربعة :

4-7-1 طريقة تحضير تفاعل الحالة الصلبة: Solid State reaction (SSR)

المركبات	T_c (K)	δ	E_g (eV)	V_{ph} 1223
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	121	0.4991	0.03684	%81.8
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	118	0.4203	0.03592	%80.3
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	99	0.2426	0.03014	%84.6
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	96	0.0714	0.02922	%83.3
المركبات	c (Å)	c/a ratio	d_m (gm/cm ³)	Crystallite size (nm)
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	15.612	4.4201	7.4394	33.701
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	37.213	6.6179	1.57649	33.548
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	15.932	4.2816	8.24080	41.827
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	12.60	3.5808	6.9506	51.029
المركبات	ϵ 50Hz	ϵ'' 50Hz	$\tan\delta$ 50Hz	$\sigma_{a.c.*10^{-6}}$ 50Hz
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	422.585915	407.06925	0.963282	1.130
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	329.146929	265.132462	0.805514	0.73678
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	1029.33966	713.116259	0.692791	1.9817
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	530.23570	128.86740	0.243038	0.35811
المركبات	ϵ 1MHz	ϵ'' 1MHz	$\tan\delta$ 1MHz	$\sigma_{a.c.*10^{-6}}$ 1MHz
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	20.8355248	6.3269186	0.30366	352.0
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	29.3558458	10.1735431	0.346559	565.43
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	101.11689	6.44494709	0.06378	358.20
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	23.106140	0.8001480	0.034629	42.236

4-7-2 طريقة تحضير الصول جل: Sol-gel (SG)

المركبات	T_c (K)	δ	E_g (eV)	V_{ph} 1223
$HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	126	0.5737	0.03836	%88.5
$Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	121	0.4639	0.03684	%90.6
$Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	103	0.3643	0.03135	%89.2
$YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	98.5	0.1932	0.02998	%89.5
المركبات	c (Å)	c/a ratio	d_m (gm/cm ³)	Crystallite size (nm)
$HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	15.730	4.5007	7.5363	29.711
$Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	37.620	7.1344	1.77066	27.812
$Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	15.981	4.5516	9.22054	26.493
$YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	12.62	3.6137	7.0377	12.332
المركبات	ϵ 50Hz	ϵ'' 50Hz	$\tan\delta$ 50Hz	$\sigma_{a.c.*10}^{-6}$ 50Hz
$HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	255.964302	187.03652	0.730713	0.520
$Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	81.3443866	74.4176891	0.9148473	0.207
$Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	912.509554	226.809233	0.2485555	0.630
$YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	239.43830	42.32093	0.1767858	0.118
المركبات	ϵ 1MHz	ϵ'' 1MHz	$\tan\delta$ 1MHz	$\sigma_{a.c.*10}^{-6}$ 1MHz
$HgBa_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{8+\delta}$	9.66120551	0.5561960	0.057570	30.912
$Bi_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	28.9514952	4.52269817	0.1562164	251.0
$Pb_2Ba_2Ca_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{10+\delta}$	37.920390	3.06426306	0.080807	170.0
$YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7+\delta}$	23.106140	0.1249872	0.0119949	6.601

4-7-3 التحضير بطريقة الترسيب بالليزر النبضي: (PLD) Pulse Laser Deposition

المركبات	T_c (K)	δ	E_g (eV)	V_{ph} 1223
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	117	0.4315	0.03562	%75.4
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	116.5	0.4197	0.03546	%72.2
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	96	0.1249	0.02922	%77.4
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	91	0.0542	0.02770	%68.4
المركبات	c (Å)	c/a ratio	d_m (gm/cm ³)	Crystallite size (nm)
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	15.479	4.1925	6.8675	32.679
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	37.416	6.8153	1.64222	28.976
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	15.830	4.4578	9.06043	41.462
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	12.480	3.5440	6.9813	35.033
المركبات	ϵ 50Hz	ϵ'' 50Hz	$\tan\delta$ 50Hz	$\sigma_{a.c.*10^{-6}}$ 50Hz
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	2143.29659	1931.8441	0.901342	5.370
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	2592.46531	2193.26063	0.846013	6.090
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	8352.28373	6493.49102	0.777451	18.010
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	2546.34869	1993.6206	0.782933	5.540
المركبات	ϵ 1MHz	ϵ'' 1MHz	$\tan\delta$ 1MHz	$\sigma_{a.c.*10^{-6}}$ 1MHz
HgBa ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{8+δ}	75.4759157	18.930620	0.247669	1039
Bi ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	39.066799	23.2608468	0.595412	1293
Pb ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{10+δ}	143.71517	12.937310	0.090020	7190
YBa ₂ Cu _{2.8} Zn _{0.2} O _{7+δ}	154.97330	11.096790	0.071604	586

الفصل الخامس

الاستنتاجات والدراسات

المستقبلية

Conclusions and
Future studies

5-1 الاستنتاجات Conclusions

من خلال عملنا التجريبي في دراسة تأثير طرائق تحضير مختلفة على المركبات فائقة التوصيل $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$ ، $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ و $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ ، حيث استطعنا بنجاح في الحصول على عينات فائقة التوصيل وضمن ظروف تحضيرية مختلفة من خلال استخدام ثلاث طرائق مختلفة (وهي تفاعل الحالة الصلبة والصل جل والترسيب بنبضات الليزر)، ومن خلال حصولنا على النتائج والتمعن في دراستها استطعنا ان نخرج منها بالاستنتاجات الآتية:

1- ان لطريقة التحضير دوراً مهماً جداً في انتاج عينات فائقة التوصيل جيدة على الرغم من ان عملية التحضير في النظام فائق التوصيل (HBCCO),(BBCCO) (YBCO),(PBCCO) وخصوصاً في انتاج الطور العالي منه تكون صعبة جداً وتتطلب سيطرة كبيرة على جميع ظروف التحضير تبدأ من اختيار المواد وتنتهي عند الحصول على العينات بشكلها النهائي.

2- كانت لعمليات الخلط والطحن وطول المدة الزمنية والتي تضمنت آليتين هما الهاون اليدوي (Mortar) والخلط الكهربائي الدوامي (Vortex Mixture)، الاثر الايجابي الاكبر في تحسين الخواص فائقة التوصيل والحصول على نسب عالية من الطور العالي من خلال توفير مساحيق متجانسة وذات حجم جسيمي دقيق والذي يزيد من مساحة التماس بين الحبيبات والتي توفر تفاعلاً كيميائياً وتتوي ونمو بلوري جيد اثناء عملية التلييد.

3- ان طول زمن التلييد ضروري جداً لإدخال طبقات اضافية من طبقات اوكسيد النحاس (CuO) داخل التركيب الطبقي للمركب والحصول على اعلى نسبة من الطور العالي لان ادخال من طبقة (CuO) في تركيب الطور الواطئ يحوله الى الطور العالي.

4- من خلال تحليل حيود الاشعة السينية (XRD)، ظهر ان مركبات النظام فائق التوصيل (YBCO),(PBCCO),(BBCCO) كانت ذات تركيب بلوري معيني قائم

(Orthorhombic) بينما مركب النظام فائق التوصيل (HBCCO) كان ذا تركيب بلوري رباعي (Tetragonal)، وان اختلاف طرائق التحضير لم تغير من البنية البلورية للعيونة بل بقيت على حالها بالنسبة لجميع العينات ولكن كان سبب في تغير ثوابت الشبكة (a,b,c)، وان العينات تحتوي على اطوار متعددة.

5- كذلك اظهرت نتائج تحليل (XRD) ان نسب الطور العالي وباقي الاطوار وكذلك معاملات الشبكة (a,b,c)، والنسبة (c/a) وكثافة وحدة الخلية قد تغيرت وبصورة ملحوظة، حيث لاحظنا زيادتها بالنسبة للعينات المحضرة بطريقة الصول جل (بسبب مساحة التماس الواسعة بين الحبيبات نتيجة لحجمها الدقيق) مقارنة بين العينات للمركب نفسه والمحضرة بطرائق اخرى.

6- تزداد درجة الحرارة الحرجة (T_c) بزيادة نسبة الطور العالي لجميع الانظمة (Hg-1223)، (Bi-2223)، (Pb-2223)، (Y-123)، وتكون اعلى قيمة للعينات المحضرة بطريقة الصول جل مقارنة بالعينات المحضرة بالطرائق الاخرى، ثم تتبعها طريقة تفاعل الحالة الصلبة ومن ثم الترسيب بالليزر النبضي.

7- ان النظام فائق التوصيل وخصوصاً الطور العالي للمركبات التي تحت الدراسة (Hg-1223)، (Bi-2223)، (Pb-2223)، (Y-123) يكون حساساً جداً لتغير طرائق التحضير وظروفه في طبقات اوكسيد النحاس (CuO)، حيث يؤدي الى تغير في الخواص فائقة التوصيل.

8- ان طريقة التحضير المثلى في حساب الخصائص التركيبية للمواد فائقة التوصيل كانت في العينات المحضرة بطريقة الصول جل والتي حصلنا من خلالها على اعلى نسبة للطور العالي حيث كانت (Hg-1223=%88.5)، (Bi-2223=%90.6)، (Pb-2223=%89.2)، (Y-123=%89.5) واعلى درجة حرارة انتقال (126K)، (121K)، (103K)، (98.5K) على التوالي، وقل نسبة للطور الواطئ وللشوائب.

9- امكانية استعمال العينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي كعوازل جيدة وفي الظروف الاعتيادية (درجة حرارة الغرفة) حيث ظهر ان جميع العينات

الناتجة ومن خلال مركبات مختلفة انها تملك اكبر قيمة لثابت العزل الحقيقي وعند تردد(50Hz)، وهذا يتيح امكانية استخدامها في كثير من التطبيقات العملية في الحالة الطبيعية وضمن هذا التردد. حيث ان تأثير طريقة التحضير في حساب جميع الخصائص العزلية(ثابت العزل الحقيقي ϵ' ، ثابت العزل الخيالي ϵ'' ، ظل الفقد العزلي $(\tan\delta)$ ، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة $(\sigma_{a.c})$) للمواد فائقة التوصيل كان كبيراً ويجابياً في العينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي.

10- نلاحظ من خلال صور العينات المفحوصة بالمجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscopic هناك تحسين في مواصفات المركب الفائق التوصيل الكهربائي بسبب اخذ المركبات الوقت الكافي لتشكيل وترتيب الذرات من خلال المديات المنخفضة لارتفاع درجة الحرارة اللازمة في التلدين وانخفاضها بالمديات نفسها لدرجة حرارة الغرفة، حيث تعمل على زيادة طول المحور (c) بالنسبة ل (a) و (b). حيث تمتاز العينات المحضرة بطريقة تفاعل الحالة الصلبة بوجود حبيبات على شكل رقائيق(flake-grains)، اما العينات المحضرة بطريقة الصول جل فتمتاز بوجود حبيبات على شكل صفائح(sheet-grains)، واما العينات المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي فلاحظنا خلوها من العيوب الميكروية كالتصدعات (Cracks) أو الثقوب الابرية (holes pin) .

11- بعد ان ارتأينا ان نختار مركباً واحداً فقط ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$) حضر بثلاث طرائق مختلفة، وبعد قياس تركيز نسب العناصر الداخلة في تكوينه، بعد استكمال جميع عمليات الحرق والتلدين للعينات، حيث تم التأكد من وجود جميع العناصر وبالأخص الزئبق وانها لم تتغير كثيراً أثناء عمليات التحضير المختلفة.

5-2 الدراسات المستقبلية Future Studies

- 1- تحضير المركبات التي تحت الدراسة والمتضمنة $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$ ، بالإضافة إلى $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ ، $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ ، من خلال استخدام نسب استبدال مختلفة وبصورة متدرجة ($0.2 \leq x \leq 0.5$) ودراسة الخواص التركيبية والكهربائية والعزلية للمركبات الناتجة.
- 2- دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية والمغناطيسية للمركبات.
- 3- تحضير المركبات بتقنية *Milting Point*.
- 4- دراسة التوصيلية الحرارية للمركبات.
- 5- دراسة تأثير درجة حرارة و زمن التليد على المركبات خلال طريقة التحضير نفسها.
- 6- دراسة مقارنة بين خواص المركبات الملبدة في الجو الاعتيادي وبين المركبات الملبدة في جو من الاوكسجين النقي.
- 7- دراسة الخواص العزلية للمركبات ضمن مدى الترددات العالية (GHZ).
- 8- اجراء فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) على هذه المركبات لإعطاء صورة واضحة عن معالم سطح العينة المحضرة من حيث خشونة السطح (Surface Roughness) ومعدل الحجم الحبيبي (size grain Average) ومدى تأثير هذه المعالم بعملية تغيير طرائق التحضير وظروفه.

REFERENCES المصادر

- [1] A. S. S. Baki, "Effect of Partial Substitution of Pb on Structural And Electrical Properties of High Temperature $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$," Ph.D. thesis ,The Council College of Education, University of Tikrit , (2008).
- [2] N. Q. Raof, "The Impact of Preparation Condition and Li Substitution on $Bi_{2-x}Li_xPb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ compound.," Ph.D. thesis , university of baghdad m college of scince, (2014).
- [3] A.U. Hag, "The Advantages of Higher Temperature Super Conducting Materials". Science Technology and Development Vol.7, 3, (1988).
- [4] F. London and H. London, Proc. R. Soc. London, A149, 71, (1935).
- [5] W.Meissner, and R.Ochsenfeld; Naturwiissenschaften, 21,787, (1933).
- [6] F.London and H.London; Superfluids, 1,152 (1950).
- [7] J.Barden, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer; Phys .Rev., 106, 62 ,(1957).
- [8] L.P.Gor'kov Zh. Eksp. Teor. Fiz.36 ,1918-1923, (1959).
- [9] B.D.Josephson; Phys.Rev.Lett, 1,251, (1962).
- [10] H.Onnes, Disappearance of the electrical resistance of mercury at helium temperatures. In Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, pp.113-115,(1911).
- [11] J.G. Bednorz and K.A.Miller, Z. Phys. Bull. "Possible high Tc S.C in the Ba-La-Cn-o System" Conversed matter, 64, 189, (1986).
- [12] Paul Chu; Phys. Rev. Lett., 58, 405 ,(1987).
- [13] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, ZJ Huang, Y.Q. Wang, and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett, vol. 58, p. 908, (1987).
- [14] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asamo; Jap.J.Appl. Phys. 27, L209, (1988).
- [15] D. T. Jover, R. J.Wijngaarden, R.Griessen, E. M.Haines, J. L.Tallon, R. S.Liu, "Phys. Rev." B 54, (1996).
- [16] S. N. Putilin, E. V. Antupov, O. chmaissem and M. Marezio, Nature, V. 362 ,226, (1993).
- [17] H.Eschrig "Theory of Superconductivity" (2008).
- [18] M. Rotter, and D.johrendt ."Superconductivity an 38 K in the Iron Arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ ".Physical Review Letters, 101, (2008).
- [19] C. John, "SQUIDS", Scientific American 271, 2, August, p 46. (1994).
- [20] R. Hott , "High Temperature Superconductivity 2 - Engineering Applications" (Ed. A. V. Narlikar), Springer Verlag, Berlin pp.35 (2004).

- [21] J. Schuberta, M. Siegerta, et al , " Superconducting and electro-optical thin films prepared by pulsed laser deposition technique", Applied Surface Science ,ELSEVIER,168, p.208-214,(2000).
- [22] K.A. Lokshin , D.A. Pavlov, et al , " Synthesis and investigation of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, ELSEVIER, Physica C, 366, 263–269 ,(2001) .
- [23] D. Marguiller , R. Cloots, et al , " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tapes prepared by sol-gel deposition techniques: microstructure and structural characterizations "Published in:Physica C, vol.372, Part 2, pp.715-718,(2002).
- [24] B.Liang.et.al,Supercond.Sci.Technol.17,731-738, (2004).
- [25] K.A.Jassim,"Comparison Study of T_c Between the Superconducting Compounds $\text{Bi}_{2-x}(\text{Hg,Pb})_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ", Ph.D, Thesis, University Of Baghdad ,Science Collage,(2005).
- [26] L. K. Abbas "Effect of Ag and In substitutions and superconducting properties of the $\text{Hg}_{1-x}(\text{Ag,In})_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ "Ph.D. Thesis, Baghdad University, (2006).
- [27] A. Zalga " Sol - Gel Preparation of nonstoichiometric Bi , Pb -2223 Superconductors " Chemija.vol.18, pp 7-10,(2007) .
- [28] G. Y. Hermiz "Effect of Pressure on the Properties of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ HTSC System" Iraqi Journal of Physics, Vol. 5, No.1, (2008).
- [29] Jannah A.N , " Annealing treatment of Bi(Pb) - Sr-Ca-Cu-O thin films on MgO by pulsed Laser Deposition " Journal of Applied Sciences 9, (11) pp 2190 - 2193 ,(2009) .
- [30] A. E. Ali .Al-Dairy, A. D. Alazawib, , et al ,;" Partial Substitution Effects on the Structure and References Electrical Properties of the High Temperature Superconducting System $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ " , Jordan Journal of Physics, Volume 1, Number 1, pp. 43-52,(2009).
- [31] T.M.Salamati,et.al, Iranian Journal Of Physics Reaserch. Vol.10 .N.2.(2010).
- [32] K. H. Razeg , Abdul-Majeed E. Al-Samar; ai , A. D. Ali," Effect of Partial Substitution of Hg.sr on Structure and Electrical of High Temperature $(\text{Bi}_{2-x}\text{Hg}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta})$ Super conductor", Tikrit University of Pure Sciences, ISSN:1813-1662, (2011).
- [33] S. malike,G.Y.Hermiz et.al,"Fabrication of " $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+s}$ Superconducting Thin Film preparedby PLD method" Ph.D,Thesis, university of Baghdad, Collage Of Science, Dep Of Physics ,(2012).

- [34] A. R. Jabur, " Bi_{2-x}Hg_xSr_{2-y}BayCa₂Cu₂O₁₀/Ag Sheath HTSC Wires, (Hg, Ba) Substitution Effect on The Critical Temperature " Energy Procedia, Volume 36, , pp 985 – 994. (2013).
- [35] Sh. H. Mahdi, "Synthesis and Study the Structure and Dialectical properties of Bi₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+δ} compounds" ,J.Chem.Bio.Phy.Sci, Sec.C.Vol.4,No.3,(2014).
- [36] A.M. Ibraheim et al, " Effect Of Preparation Methods On The Structural , Mechanical and Electrical Properties Of Bi₂Sr₂Ca_{2-x}Cd_x Cu₃O_{10+δ} System",Msc, Thesis, university of Baghdad, Collage Of education for Science, Dep Of Physics ,(2015).
- [37] N.Q. Fadhil et al, Msc, Thesis, university of Baghdad, Collage Of education for Science, Dep Of Physics ,(2016).
- [38] K. A. Jasim , N. Q. Fadhil "Prepare and study the SrO additive on structural and electrical properties for Hg Ba_{2-x} Sr_xCa₂Cu₃O_{8+δ} superconductor "Science Letters 10(1) ,(2016).
- [39] I.K. Resen et al, "Effect Of the Pressure On Structural And Electrical Characteristics Of HgBa₂Ca_{2-x}La_xCu₃O_{8+δ} Compound" ,Msc, Thesis, university of Baghdad, Collage Of education for Science, ,(2017).
- [40] K. A. Jasim, H. S. Hussein, "The partial replacement of the element of lanthanum(La)and its effect on the biodegradable properties of the BSCCO (Bi₂Sr₂Ca₂Cu_{3-x}La_xO_{10+δ})), Karbala University Journal, Volume XV II / Scientific / pp. 318-328,(2017).
- [41] W.u. Chuanbao , Z. Gaoyang et al," An All Sol-Gel Process for the Heteroepitaxial Growth of YBa₂Cu₃O_{7-x}/LaNiO₃/YBa₂Cu₃O_{7-x} Tri-layer", University of Technology, Xi'an 710048, China; Journal of Physics ; MDPI, Pu.28-4,(2017).
- [42] S.I.Salih,"Effect of Sb₂O₃ and/or CdO nanoparticle substitution on the properties of High-Tc superconducting Bi_{1.6-x}Sb_xPb_{0.4}Ca_{2-y}Cd_yCu₃O_z Material",Iraq Journal of Physics, DOI: 10.20723/ijp.16.36.73-84,Vol.16,No.36, PP. 73-84,(2018).
- L. Xiaoqin' Z. Gaoyang,"One step preparation of photosensitive Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} films and their fine patterns by a photosensitive sol–gel method"Superconductor Science and Technology, Volume 31, Number 12 ,IOP Publishing Ltd,(2018).
- [43] L.A.Mohammed, et al" The partial substitution of copper with nickel oxide on the Structural and electrical properties of HgBa₂Ca₂Cu_{3x}Ni_xO_{8+δ} superconducting compound " , Journal of Physics,,: doi :10.1088/1742-6596/1003/1/012071, Series,1003, 012071, (2018).

- [44] Haider.MJ. Haider, Kareem.A. J, "Effect of Composition and Dielectric Properties for (YBCO)Superconductor Compound in Different Preparation Methods ", Ibn AL-Haitham Journal for Pure and Applied Science, Vol. 32,Issue 2, (2019).
- [45] Haider.MJ. Haider, Kareem.A. J, "Studying effect of the methods of various preparation of $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$ superconducting compound", Amerian Institute of Physis Journal,(AIP-CF),March,17,(2019).
- [46] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 4th ed, John Wiley and sons, (1971).
- [47] M.A. Omar, "Elementary solid state physics", 5th ed., Addison-Wesley, (1993).
- [48] M.G. Yusef , "Solid State Physics", C2, Ministry of Higher Education Press, (1989).
- [49] A.Maqsood and M.Maqsood."proceeding of the international workshop held at Rajshahi university", Bangladesh, edited by AKMA Islam,28 Oct-1Nov.(1996).
- [50] W. D. Callister, Jr. " Materials Science and Engineering " ,7th ed , (2007).
- [51] R.S. Liu, J.M. Liang, S.F. Wu, Y.T.Huang and P.T.Wu: *Physica C*,159, 385-390, (1981).
- [52] W.Meissner, and R. Ochsenfeld; *Naturwiessenchaften*,21,787,(1933).
- [53] S.O.Pillia , " Solid state physics " , Revised and Enlarged Edition ,(1995) .
- [54] J. C. Phillips " Physics of High- T_c Superconductors " Printed in the U.S.A. (1992).
- [55] J. W. Halley, "Theories of High Temperature Superconductivity" Addison- Wesley, (1988).
- [56] J.Bardeen ,L.N. Cooper, and J.R.Schrieffer, "Theory of Superconductivity" , *Phys. Rev*, Vol.108 , N. 5, p1175, (1957).
- [57] C.S.Waing, "Electronic structure , Lattice Dynamics and magnetic Interations in High temperature Superconductivity", W.Lynn ,Springer, (1990) .
- [58] A.B.Pippard, *Proc. Roy. Soc.,(London)* A216, 547, in Ref.26, (1953).

- [59] V.Z.Kresin and S.A .Wolf , " Fundamentals of Superconductivity " , plenum press, pp 22 - 24, (1992).
- [60] V.Z.Kresin and S.A.Wolf, "Fundamentals of Superconductivity", Plenum Presses, New York, (1990).
- [61] A.C.Rose,Innes and E.H.Rhoderick, "Introduction to superconductivity", Pergamon Press, (1978).
- [62] M.A.Wahab " Solid State Physics" 2nd edition, Ch 17,PP534-558, (2005).
- [63] E.Maxwell, Phys.Rev.V.78, P.477, (1950).
- [64] P.A. Tipler , R.A. Llewelly " Modern physics " fourth edition , freeman New York , pp 487 - 495 , (2003).
- [65] J. S. Blakemore "Solid state physics " Ch 3, W.B. Saunders Company. Philadelphia. London. Toronto ((1970).
- [66] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, JETP(USSR), V.20,p1064,(1950).
- [67] L.Solymar and D.walsh, "Electrical Properties of Materials", Oxford University Press, (1998).
- [68] M.A.Omer; Elementary Solid State Physic (Superconductivity Ch.10) Addison-Wesley (1974).
- [69] W.Rainer, " High Temperature Superconductor " , materials properties and Application " , Kluwer Academic publishers , New York , (1998) .
- [70] R.Murugeshan and K. Sivaprasath , " Modern physics " , pp 569 -570 ,(2010).
- [71] A. M. Chkine " Room - Temperature superconductivity " Cambridge international science publishing ,pp 32 -33,(2004).
- [72] Werner Buckel , and Reinhold Kleiner " Superconductivity fundamentals and Applications", Second Edition , Wiley, p160, (2004).
- [73] J. D. Patterson , B. C. Bailey, "Solid-State Physics , Introduction to the Theory", Springer, Ch10,P 461, (2007).
- [74] S.Chand, " Modern Physics " 15th Revised Multicolour Edition, p587, (2010).
- [75] R. Prozorov, R. W. Giannetta ; " Magnetic Penetration Depth in Unconventional Superconductors " , Topical review. To be published in "Superconductor Science and technology" ,p3,(2006).
- [76] R.D A. SERWAY, C. J. MOSES, and C. A. MOYER , " Modern Physics" THOMSOM ,BROOKS/COIL,3theddition, p446,(2005).
- [77] F.London ,H. London," The Electromagnetic Equations of the Superconductor , Proc. R. Soc. London, Vol.149, p71, (1935).

- [78] A.A. Ginzburg, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 32, 1442 (1957).
- [79] Ginzburg and Andryushin, *Superconductivity*; p 63,(1998).
- [80] J.C. Philips" *Physics of high T_c superconductor*", Ch 1 united states of America AT and T Bell laboratories Murray H.11, New Jersey,(1998).
- [81] Z. Sh. Wang;" *Superconducting Properties of Iron-Based Ba-122 by Transport Measurements and Scanning Nano-SQUID Microscopy*"; University Joseph-Fourier - Grenoble I, P6, (2012).
- [82] R. Baquero" *Brief Introduction to Superconductivity*",p13,(2005).
- [83] P. W. Anderson "Spin-charge Separation is the Key to the High-T_c Cuprates" *Physica C*, 9-10, November, 341-348, (2000).
- [84] M.A.Wahab " *Solid State Physics structure and properties of material*", Second Edition , New Delhi, pp 555-556, (2010).
- [85] S.L.Kakani, A. kakani "Material Science " New age international publishers , p 540 - 542,(2004).
- [86] P.Charles ,Jr.Poole et al " *Superconductivity* " Elsevier Ltd , second edition,pp24, 84 ,197, (2007) .
- [87] A. M. Luiz "Superconductor ",Janeza Trdine , Croatia ,pp 3-4,(2010).
- [88] M.V. der Haar " Mixed – conducting preovskite membrances for Oxygen separation " partners Ipskamp , thesis , p 25, (2001).
- [89] N. Bayani " Oxygen Transport properties of Highly – Doped perovsk , Te – Type Ferrite Oxides " thesis , university of Toronto , p 4 , (2001).
- [90] B. S. Mitchell " *An Introduction to materials Engineering And Science*", Wiley , inc, p 45,(2004) .
- [91] M. Matsuda, A. Kikuchi, M. Takata, M. Ishii, T. Yamashita and H. Koinuma: *Jap. J.Appl. Phys.*, V.28, p 940, (1989).
- [92] S. Bolat, E. Yanmaz & H. C.Omert, *Turk J. Phy.* 24 ,TUB ITAK, 129 – 135, (2000).
- [93] H. Zhang , H. Sato: *Physica C*, V. 214, P. 265,(1993).
- [94] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. Matthew Feldmann & A. Polyanskii " *High- T_c superconducting materials for electric power applications*", Wisconsin 53706 USA, *Nature* ,Vol. 414, (2001) .
- [95] S. Stavrev " *Modelling of High Temperature Superconductors For Ac power Application*", Thesis university Technique de Varna, Bulgarie, p15, (2002) .
- [96] P.Majewski , " *BiSrCaCuO high T_c superconductors* " *Adv . Muter* , Vol. 6, pp 460- 469, (1994).

- [97] D.T.Jover, R.J.Wjngaarden, H.Withelm, R.Griessen , A.Schilling, S.M.Luireiuro and H.R.Ott: Phys Review B, V.54, No.6 (1996).
- [98] R.L.Meng, L. Beauvais, X.N.Zhang, Z.J.Huang, Y.Y.Sun. Y.Y.Xue and C.W.Chu: Phys C, V.216, P.21 (1993).
- [99] C. Buzea and K. Robbie, Superconductors, Science & Technology, Vol. 18, No.1, (2005).
- [100] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann., Nature (London), V.332, P. 55, (1998).
- [101] R.Hott "Materials Aspects of High Temperature Superconductors for Application "Part. 2, Springer, Berein (2004).
- [102] R. Hott & Th. Wolf , "Cuprate High Temperature Superconductors" ,Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Festkörperphysik, P. O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, GERMANY, (2015).
- [103] M. Catoni, A. Schilling, H. Unissen and H. Rott: Phys C, V 215, P. 11 (1993).
- [104] E. V. Antipov, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. J. Capponi, P. Bordet, J. L. Tholence, S. N. Putillin and M. Marezio: Phys C. Superconductivity, V.215, Issue 1-2, P 1, (1993).
- [105] I. Kirschner, R. Liaho, P. Lukacs, A. C. Bodi, M. Dimitrora-Lukacs, E. Landerahta and C. Zsolt: Z. Phys. B, V. 99, PP. 501-506 (1996).
- [106] H. Kotegawa, Y. Tokuonaga, Y. Araki, G. Q. Zheng, Y. Kitaoka, K. Tokiwa, T. Watanabe, A. Iyo, H. Kito, K. Tanak and H. Ihara: Phys C, V.388, P.237 (2003).
- [107] C.Michel ,M. Hervieu ,M.M. Borel , " Super- conductivity in the Bi-Sr-Cu-O system " Zeitschrift fur Phy . B-Cond. Matter , vol. 68 , no. 4, pp 421-423, (1987).
- [108] B. S.Mitchell " An Introduction to materials Engineering And Science" , Wiley , inc, p 45,(2004).
- [109] Th. Frello " structural and superconducting properties of High - T_c Superconductors " , Riso National laboratory , Roskilde , Denmark, p 67, (1999).
- [110] P. Vesely " The phase transformations in Bi - 2212 Superconducting system in various partial oxygen pressure " , Material Science , technology, V.99, p 410,(2005).
- [111] Y. E. Grigorashvili , " Superconductors Properties , Technology , and Applications " , pp 244 - 245,(2012) .

- [112] Z. Hong, M. wang, G. Xiong and X. Fan : Physica C, V. 288, , P. 82,(1997).
- [113] H. Khosroabadi, M.R .Mohammadi Zadeh and M.Akhavan :Physica C 370, 85-93, (2002).
- [114] S. G. Ganapathy Subramanian "Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films Grown by Flash Evaporation and Pulsed Laser Deposition" M.Sc, Texas University (2003).
- [115] H. Yamauchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 34 ,L349, (1995)
- [116] T. Tamura, S. Adachi, X.-J. Wu, T. Tatsuki, K. Tanabe, Physica C 277 ,1, (1997).
- [117] K. Reinhold , W. Thomas & Z. Gertrud "Review on Superconducting Materials ", "Handbook of Applied Superconductivity" P.O.Box-3640,76021Karlsruhe,GERMANY, (2013).
- [118] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch, Phys. Rev. B 36, 3608, (1987).
- [119] R. K. Williams et al., J. Appl. Phys. 76, 3673, (1994).
- [120] J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence and R. Tournier, Europhys. Lett. 3, 1301, (1987).
- [121] F. Stercel, T. Egami, H. A. Mook, M. Yethiraj, J.H. Chung, M. Arai, C. Frost and F. Dogan,Phys. Rev. B 77 014502,(2008).
- [122] B. A. Howe "Crystal Structure and Superconductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ " ,Degree of Master of Science in Physics Minnesota State University, Mankato, Minnesota July, (2014).
- [123] T. M. Mishonov ,"On The Theory of High-Temperature Superconductivity ", Thesies university of sofia, p1, (2007).
- [124] S. D.wilson el at ,Nature physics , Vol .442, pp 59-62, (2006).
- [125] P.S.Kruchinin " Physics of High - T_c Superconductors American Scientific publishers " , Vol. 2 ,pp 1-22,(2014).
- [126] E.W. Carlson " Concepts in High Temperature Superconductivity " ,pp 26-31,(2002).
- [127] G.Baskara " Five - fold way to new high T_c superconductors " platinum Jubilee , pp 279-310, (2009).
- [128] D.James . Patterson and Bernard. C . Bailey " Solid -State physics Introduction to the Theory " , spring , pp 482 - 489, (2007).
- [129] J. Sarrao and W. K. Kwok , " Basic Research Needs for Superconductivity " , Argonna National Laboratory, 122 ,pp 61,(2006).

- [130] T. Timusk, "The Superconducting Energy Gap", LA PHYSIQUE AU, CANADA, Vol.67, No.2, pp 99-104, (2011).
- [131] T. Timusk, B. Statt " The pseudogap in High - temperature superconductors ", Rep. Prog. Phys , pp 61-62, (1999).
- [132] W. Warren. Jr " Cu Spin dynamics and Superconducting precursor effects in planes above T_c in $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ " phys. Rev. Lett, Vol.62 , p193, (1989).
- [133] R.E. Walstedt , " Cu NMR shift and line width anomalies in the $T_c = 60$ k phase of Y-Ba-Cu-O Phys . Rev, p 574,(1990).
- [134] A. Mourachkine "Room-Temperature Superconductivity", Cambridge International Science Publisher First Published.(2004).
- [135] ISTE International Workshop on Superconducting Materials and Technology Issues for HTS Wires and Bulk Applications", Hotlin Applied Superconductivity- July, (1998).
- [136] P. Komarck, Supercond.Sci Technol.V.13, P456, (2000).
- [137] K.K. Likharev, Dynamics of Josephson Junctions and Circuits", Gordon and Breach Science Publishers, P.30, (1986).
- [138] J.P. Jones "Materials science for electrical and electronic engineers" Ch 11, University of Birmingham Oxford University press, Inc .New York, P287, (2001).
- [139] S. Tanaita "High-temperature superconductivity: History and outlook" SAP international, V.10-13, No. 4, (2001).
- [140] P.J Ford and G.A.Saunders " high temperature superconductors Eten years on " contemporary .Phys ,J ,V.38, No.1,P63, (1997).
- [141] G.Y.Hermiz, B.A.Aljurani, H.A.Thabit, Journal of superconductivity and Novel Magnetism Vol. 25, No .6, 1629-1634, (2012).
- [142] K.Aka, M. Saito, M.Ito, K. Nakan and Heromiunoki " Advances in superconductivity" Kitazawa, Ishiguro {EDS} Aug., p225 -227, (1988).
- [143] M. R. Beasley " Advances in superconductivity" Kitazawa, Ishiguro (EDS), 3- 15, (1988).
- [144] O. Ridge ,N. Laboratory., Oran Facilities and Equipment for use in High-Temperature Superconductivity Research and Development, (2004).
- [145] S. A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R.J. Cava: Phys. Rev. B, V.38 , P893, (1988).
- [146] K. A. Jasim, " The Effect of Cadmium Substitution on The Superconducting properties of $Tl_{1-x}Cd_xBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ Compound " ,

- Journal of superconductivity and novel magnetism , vol 26 , pp 549 – 552 , (2013) .
- [147] M. W. Barsoum, " Fundamentals of Ceramics " , university of Oxford , UK Iop publishing Ltd , pp 304-306, (2003) .
- [148] C. J. Brinker and W.G. Scherer " Sol-Gel Science " , Academic press , inc USA , pp 2 - 11 , (1996) .
- [149] C. A. Pierre , " Introduction to Sol-Gel processing " kluwer , Boston USA , (1998).
- [150] C. Barry M. Carterand, Grant Norton , "Ceramic Materials Science and Engineering " springer , pp 400-402 , (2007).
- [151] C. Phipps " Laser Ablation and its Application", New Mexico Springer ,(2007).
- [152] M.Thomas Christen, "physics of thin films sputtered deposition" Ch.3, PP.5-6, PES 449, PHYS 549, Spring, (2000).
- [153] K.Wasa, M. Kitaba H. Adachi, " Sputtering of Compounded Materials" Yokohama city university, Japan, (2003).
- [154] V. Poppe, J. Schubert, R. R. Arons, W. Evers, C. H. Freiburg et al, Solid State Commun- 66- 661,(1988).
- [155] Y.Nakata, W. K. Kuumuduni, T. Okada and M. Maeda Appl. Phys. Lett. 64.2599 ,(1994).
- [156] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue, *Nature*, vol 365, p 323,(1993) .
- [157] K. A. Jassim " Structure and electrical properties of Lanthanum doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ superconductor " , Turk J phys , Vol 36 , pp 245 – 251,(2012).
- [158] Moussa , Muna , "Effect of the Electron Beam and Laser Radiation on Tc of $\text{Y}_{1-x}(\text{Gd},\text{Pr})\text{XBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds", Ph.D. Thesis, Baghdad University, College of Science, (2003).
- [159] S. R. Ghorbani, "Structural and Electrical Transport properties of Doped Nd-123 Superconductors" Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Solid state physics, Department of physics and IMIT, Stockholm, (2002).
- [160] V.Raghavan., "Material Science and Engineering", 5th ed, New Delhi, p.414, (2010).
- [161] K. A. Jassim , " The Effect of Cadmium Substitution on The Superconducting properties of $\text{Tl}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ Compound " , Journal of superconductivity and novel magnetism , vol 26 , pp 549 – 552 , (2013) .

- [162] W. Ciesielski and R. Z. Zewski " Iodimetric Tiration of Sulfur Compounds in Alkaline Medium " chem. Anal. Vol 51, p 653, (2006).
- [163] Z.M.Galasiewicz, "Superconductivity and Quantum Fluids" Vol.29,Pergamon Press Warszawa, (1970).
- [164] S.S.P. Parkin, E.M. Engler, A.L. Nazzal, "Phy. Rev. Lett.", 60, 2539, (1988).
- [165] H.A.Thabit" Mechanical properties of super conductor (Bi_{0.8}Pb_{0.2})₂(Sr_{0.9}Ba_{0.1})₂Ca₂(Cu_{1-x}Ni_x)₃O_{10+s} " Msc, Thesis , Baghdad university college of science ,(2011).
- [166] R.S.DeBiasi, S.M.V.Araujo; J.of magnetism and magnetic materials, 104,471,(1992).
- [167] S. Bhan ,Y. Khan, B.Rothaemel: Supercond . Sci . Technol ,V. 2, P265 , (1989).
- [168] G.Xing, M.Wang, X.Fan and X.Tang,: Appl.Phys. A56, P99, (1993).
- [169] B.Solunke, P.U. Sharma, M. P. Pandya, V. K. Lakhani, K.B. Modi, P. Venugopl Reddy and S. S. Shah .Indian Academy of Sciences, | joul of physicsm, V.12, N.32, P. 1(2005).
- [170] S.Koyama, U.Endo and T. Kawai :Jap.J. Appl. Phys, 27, 10, L1861, (1988).
- [171] A. Octa, A.Kirihigashi, Y.Sasaki and K.Ohba:Jap.J.Appl.Phys, V.27, No.12, P.L2289,(1988) .
- [172] Y. Mizauno, A. Sawa, H. Obara, M. Umeda, and H. Yamasaki, Physica C 2255, 282-287, (1997).
- [173] Z.C. Ping;"Fabrication of Large Bulk YBaCuO Super- conductor Single Domains for Application to Flux Trapping, Current Transport and Energy Storage at 77K", University Joseph Fourier – Grenoble, PhD Thesis, (2009).
- [174] A. Ono, Jap. J. Appl. Phys., V. 27, No. 12, P. L2276-L2279, (1988).
- [175] M.O. Yilmazar,H.Aydin,M.Akdogan and C.Terzioglu,"The effect of Sm→Ca substitution on mechanical properties of BSCCO superconductors", chin.phy,45(2) ,P128,(2007).
- [176] A.K.Pandey,G.D.Verma and O.N.Srivastara,Physica C,V.306 (1-2) , P.47,(1998).
- [177] H.M. Sao, C.C. Lam, P.C. W.Fung, X.S. Wu, J.H. Du, G.J. Shen, J. C.L. Chow ,S.L.Ho, K.C.Hung and X.X.Yao, Physica C, V.246, P.207, (1995).

- [178] O. Chmaissem, Q. Huang, E. V. Antipov, S. N. Putilin, M. Marezio, S. M Loureiro, J. J. Capponi, J. L. Tholence and A. Santoro, *Physica C* V.217, p.265, (1993).
- [179] M. J. Iqbal, R. Mehmood, *Journal of Alloys and Compounds*, 477, issues 1-2, (2009).
- [180] G. Y. Hermiz, "Thermal Analysis and Phase Transformation HTSc of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ compound", Ph.D. Thesis, University of Baghdad, College of Science, (2001).
- [181] T.S. Heh, J.R. Chen and T.Y. Tseng, "Preparation of $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_y$ High-Tc Superconductor by the Citrate Method ", *Jap.J. Appl.Phys.*29, 4, P. 652-655,(1990).
- [182] A.I shii, T.Hatano, *physicaC*,340,P.173, (2000).
- [183] G.A.AL-Dahash; Effect of Deformation on Electronic Structure and Magnetic properties of Some High Temperature Superconductors", Ph.D. Thesis , Baghdad University , College of Science, (1998) .
- [184] K.A.Jassim,H.S.Hussein,"Effect of Partial Substitution of Lanthanum(La) on the Structure and Electric Properties of $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{La}_x\text{O}_{10+\delta})$ ", *Ibn AL-Haitham Journal for Pure and Applied Science*, Vol.30, Issue 3,(2017).
- [185] V.N.Vieria ,P.pureur &Jschaf, *phys RevB*,66, 24506,(2002).
- [186] F.T. Diasa,V.N.Vieira,Jrp.Rodrigues,*physica,C*,408,P688,(2004).
- [187] W.B. Michel: "Fundamentals of ceramics", International Editions, The McGraw-Hill companies, Inc. New York. (1997).
- [188] D.J. Patterson, C.B. Bailey ;"Solid-State Physics "Springer,p 509, (2007).
- [189] A. Jalle," An Outline of polymer chemistry", Oliver and Boyed, Ltd,(1974).
- [190] M.C. Lovell; A.J. Aery and M.A. Vernon, *Physical properties of materials*. New York. (1976).
- [191] C.W.Chu," Materials and physics of high temperature superconductors" , Hong Kong university press ,(2002).
- [192] A. Younis and N. A. Khan;" Dielectric Properties of $\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{12-\delta}$ ($y=0,3$) Superconductor" ,*Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No. 6, pp. 1437-1443,(2010).
- [193] K.A.Jassim,N.F. Rihab, H.M.Shatha ,"A study of the Structural , Mechanical and Dielectical Properties of $\text{LaBaCu}_2\text{O}_y$ ",(IREPHY), ISSN1971-680X,Vol(8),N.3,(2014).
- [194] M.Tinkham and C.J. Lobb, *Solid State Phys.* 42, 91,(1989).

- [195] S. Vilara, A. Castro, B. Rivas, A. Mirab, J. Rivasb, M. Rodr, "Study of the Dielectric Properties of the Perovskite $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, pp. 2265-2272, (2005).
- [196] R.K.Nkum.et.al, *Solid State Communications*. 122,569-573, (2002).
- [197] A. Younis, A. Hussain, M. Asghar, A. Manzoor, S. Javed" : "AC-field Frequency Response of $\text{Cu}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2(\text{Ca}_{2-q}\text{Mg}_q)\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ Bulk Superconductor" *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol.24, Issue 4, pp.1327-1332, (2011).
- [198] R. Choudhary, R. Palai, S. Sharma, " Structural, Dielectric and Electri -cal Properties of Lead Cadmium Tungstate ceramics *Materials Science and Engineering*, B77, pp. 235–240, (2000).
- [199] A. Chen, Y.Zhi, "Physical Review B", Vol.62, No.1 (2000).
- [200] W.Ryan, "Clay sand ceramic raw material", *Applied Science publishe -rs LTD*, London, (1979).
- [201] I.J. Mccolm, "Ceramic science for materials technologies", *Leonard Hill, NEW YORK*, (1983).
- [202] F.H.Norton, "Elements of ceramic", 2nd edition, *Addison Wesley Pub*, (1974).
- [203] C.K. Saman, K. Parasad., N.P. Choudhary, *Bull.Mater. Sci.* Vol.27, No.6 ,(2004).
- [204] C.K. Suman, K. Prasad, R.N. Choudhary, *Mater. Sci. Lett.* Vol.11, P788, (2003).
- [205] S. F. Oboudi, M. Q. M. AL-Habeeb, "Dielectric Properties and DC conductivity of Au Nanoparticles Doped $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Bulk Superconductor", *Iraqi Journal of Science, Special Issue ,Part B*, pp:380-387, (2016).
- [206] N.V.Prasad, G.Prasad, T.Bnimas an karam, S.V. Saryanarayana, G.S. Kumar, *Bull. Mater. Sci.* Vol.24, No.5, (2001).
- [207] N.V.Prasad, G.Prasad, T.Bnimas an Karam, S.V. Suryonarayana, G.S. Kumer, *Mod.Phys.Letts.* Vol.B12, P. 371, (1998).
- [208] S.M. Shaban., et.al, (*IJAIEEM*), Vol.2, Issue.3, (2013).
- [209] S.Maekawa, H.Fukuyama, "Localization effects in two–dimensional superconductors", *J.Phys.Soc.Jan*, vol.51, pp.1380-1385, (1982).
- [210] M. Mumtaz, N.A. Khan, and S. Khan, "Study of Dielectric Properties of Oxygen-Postannealed $\text{Cu}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{3-y}\text{M}_y)\text{O}_{10-\delta}$ Superconductor", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol.23, No. 2, pp 1-8, (2013).

-
- [211] J.B. Shi, "Dielectric studies in T^* & T structure of $(La, Gd)_2CuO_4$ ", *Physica C*, Vol.305, Issul 1, (1998), pp35-45.
- [212] J.D. Down and M. Lehmann, "*Phil Mag*", 83, 527 (2003).
- [213] A.D. Ali, *Ph.D. Thesis*, University of Mosul (2007).
- [214] S.A. Barhoum *M.Sc. Thesis*, University of Science and Technology, Jordan December" (2005).
- [215] W. wong-Ng, L.P. cook, A. kearsky and W. Greenwood, "Primary Phase Field of the Pb-Doped 2223 High-Tc Superconductor in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O System", Vol.104, p.277, (1999).
- [216] J.W. lynn, "High Temperature Superconductivity", Springer-Verlag, (1990).

Abstract

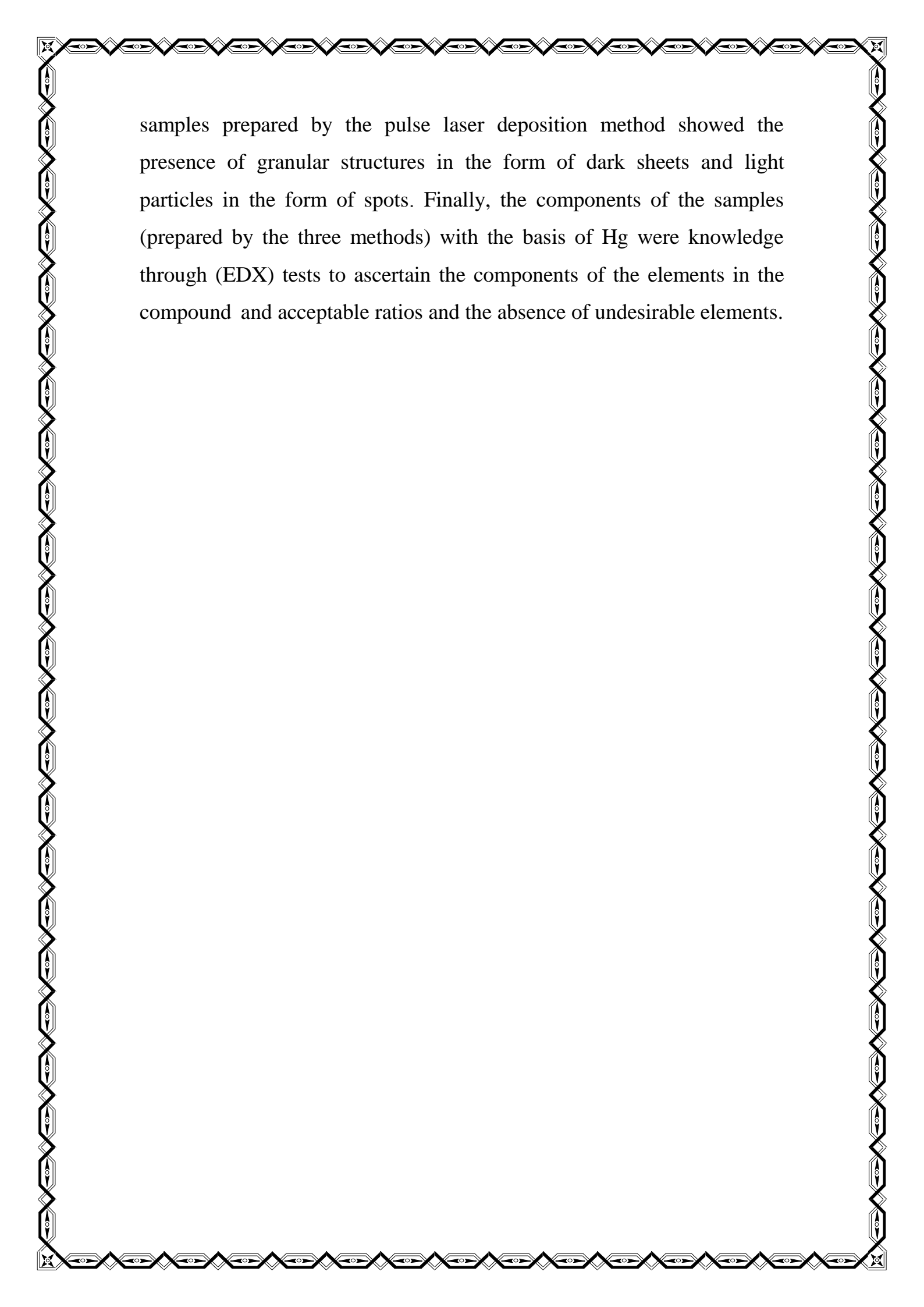
The present study includes the study of the effect of changing the methods of preparation on the structural and electrical properties of a group of superconducting compounds, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{10+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ and different preparation methods, Solid State Reaction(SSR), Sol Gel (SG) and Pulse Laser Deposition(PLD), The objective of the study is to investigate the conditions and the optimal preparation for the formation of the high phase (Hg-1223),(Bi-2223),(Pb-2223),(Y-123)and its stability and the attempt to obtain the highest temperature of critical transmission (High-T_c), as well as to know the frequency ranges in which these samples can work in normal conditions, including obtaining the best structural and electrical characteristics of the superconductor.

The samples were prepared in three methods, using appropriate weights of high purity oxides and nitrate powders. The powders were mixed in two stages, using the manual mortar for one hour and then using a vortex electric mixer for (4 hr). After completion of the preparation process, then press powder mixtures by using a hydraulic press and under pressure of (7ton/cm²) for 1 minute, With a diameter of (1.5cm) and a thickness of (0.15-0.25) cm and then samples were sintered in normal air at different temperatures and for different periods of time depending on the type of compound and the method of preparation and the heating rate (5°C/min) in order to obtain a material of coherent and to ensure an optimum gradual propagation of the atoms, and then the samples were cooled to room temperature at the same heating rate.

The showed of results of the x-ray diffraction(XRD) examination and by measuring the constants (a,b,c), all of the Hg-based samples have a tetragonal system, while the samples based on Bi,Pb,Y have an orthorhombic system, and have been shown to contain a large proportion

of the high pure phase with low percentages of the lower phases with some impurities, And that the highest percentage of the higher phase was for the samples prepared by the method of sol-gel and for all compounds. The ratio (c/a) was calculated and calculation of cell density and crystalline size for all samples. The electrical resistivity was measured as a function of the temperature using the Four-Probe Technique and obtained the values of the critical transition temperatures, all samples showed superconducting behavior and the highest critical temperature obtained for the compounds prepared by the sol-gel method was equal $T_c=(126,121,103,98.5)K$ for each of the base samples Hg, Bi, Pb and Y respectively, which also had the highest value of the energy gap and the oxygen content in the samples. The dielectric properties of the samples, which include (Real dielectric constant, Imaginary dielectric constant, Loss tangent and Alternating electrical conductivity), were studied as a function of frequency and range (50 Hz-1MHz) at room temperature. It was observed that there is a clear increase in the dielectric properties for the samples prepared by the pulse laser deposition method and for all the compounds, and both the dielectric constant (real and imaginary) and loss tangent decrease with increasing frequency and start to stabilize after (~10kHz) and the alternating electrical conductivity increases with increasing frequency. From this we conclude that the dielectric properties and all the samples depend heavily on both the preparation method and the frequency.

The microscopic examination of the samples was performed after the sintering process for the methods (SSR, SG) and the annealing process for the method (PLD) by scanning electron microscopy (SEM). The results showed a change in the granular size, where the samples prepared by the solid state reaction method had a flake structure, while the samples prepared by the method of the sol-gel had a platelet composition, the



samples prepared by the pulse laser deposition method showed the presence of granular structures in the form of dark sheets and light particles in the form of spots. Finally, the components of the samples (prepared by the three methods) with the basis of Hg were knowledge through (EDX) tests to ascertain the components of the elements in the compound and acceptable ratios and the absence of undesirable elements.

*Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Baghdad
College of Education For
Pure Science Ibn- Al-Haitham
Department of Physics*



***Effect of Preparation Methods on the
Structural and Electrical Properties of High
Temperature Superconducting Materials***

A Thesis

*Submitted to the Council of University of Baghdad /College of Education
for Pure Science (Ibn-AL-Haitham) in partial fulfillment of the
Requirements for the Degree of Philosophy Doctor of Science
in Physics*

By

Haider Mohammed Jawad Haider

B. Sc. 2005

M.Sc.2007

Supervised by

Prof.Dr . Kareem Ali Jasim

2019 A.D

1440 A.H